

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
28. Dezember 2000 (28.12.2000)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 00/78277 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: A61K 7/42

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/05314

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. Juni 2000 (08.06.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
99810543.1 18. Juni 1999 (18.06.1999) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING
INC. [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4057 Basel (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LUTHER, Helmut
[DE/DE]; Tullingerweg 3a, D-79639 Grenzach-Wyhlen
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: CIBA SPECIALTY CHEMI-
CALS HOLDING INC.; Patentabteilung, Klybeckstrasse
141, CH-4057 Basel (CH).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR,
HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eura-
sisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM),
europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- Mit internationalem Recherchenbericht.
- Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: MICROPIGMENT MIXTURE

(54) Bezeichnung: MISCHUNGEN AUS MIKROPIGMENTEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of mixtures of micronized organic UV filters for the protection of the human and animal skin and hair from the detrimental effects of UV radiation. The invention also relates to the use of said mixtures in cosmetic and pharmaceutical formulations. The micronized mixtures used according to the invention cover a broad UV range and therefore have excellent sun protection properties.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird die Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schutz der menschlichen und tierischen Haut und Haare vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung und ihre Verwendung in kosmetischen und in pharmazeutischen Formulierungen. Die erfindungsgemäss verwendeten mikronisierten Gemische decken ein breites UV-Spektrum ab und besitzen daher ausgezeichnete Sonnenschutzigenschaften.

WO 00/78277 A1

Mischungen aus Mikropigmenten

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schutz der menschlichen und tierischen Haut und Haare vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung und ihre Verwendung in kosmetischen und in pharmazeutischen Formulierungen.

Es ist bekannt, dass bestimmte organische UV-Filter, wie z.B. schwerlösliche Benzotriazol- oder Triazinverbindungen ausgeprägte UV-Filtereigenschaften aufweisen, wenn sie als Einzelverbindungen in mikronisierter Form vorliegen. Auf Grund ihrer spezifischen, substanztypischen Eigenschaften absorbieren, reflektieren bzw. streuen sie allerdings immer nur einen bestimmten Teil des schädlichen UV-Bereiches.

Es besteht ein starkes Interesse an Lichtschutzfiltern, die ein breites UV-Spektrum abdecken und damit einen besseren UV-Schutz bieten.

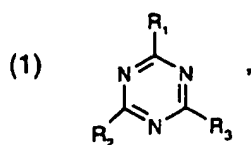
Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht also darin, mikronisierte organische UV-Filter zu finden, die einen breiteren Teil des UV-Bereichs abdecken und mit denen damit ein besserer UV-Schutz erzielt werden kann.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass Mischungen aus mindestens zwei mikronisierten UV-Filtern diese Aufgabe erfüllen können.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher die Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schutz der menschlichen und tierischen Haut und Haare vor der schädlichen Einwirkung von UV-Strahlung.

Geeignete erfindungsgemäss verwendbare UV-Filter sind organische, z.T. schwerlösliche Verbindungen, wie z.B. Triazinderivate, insbesondere Hydroxyphenyltriazinverbindungen oder Benzotriazolderivate, eine Vinylgruppe enthaltende Amide, Zimtsäurederivate, sulfonierte Benzimidazole, Fischerbase-Derivate, Diphenylmalonsäuredinitrile, Oxalylamide, Campherderivate, Diphenylacrylate, Paraaminobenzoessäure (PABA) und deren Derivate, Salicylate, Benzophenone und noch weitere als UV-Filter bekannte Stoffklassen.

Erfindungsgemäss verwendbare, bevorzugte Triazinderivate entsprechen der Formel



worin

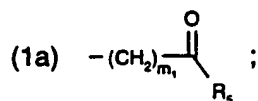
R_1 , R_2 und R_3 , unabhängig voneinander Wasserstoff; OH; C_1 - C_{18} -Alkoxy; $-NH_2$; $-NH-R_4$;

$-N(R_4)_2$; $-OR_4$,

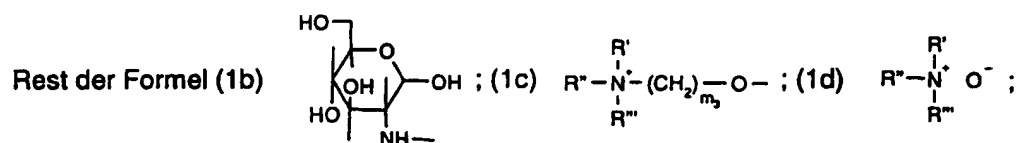
R_4 C_1 - C_5 -Alkyl; Phenyl; Phenoxy; Anilino; Pyrrolo, worin Phenyl, Phenoxy, Anilino oder Pyrrolo nicht substituiert oder durch einen, zwei oder drei OH-Gruppen, Carboxy, $-CO-NH_2$, C_1 - C_5 -Alkyl oder C_1 - C_5 -Alkoxy substituiert sein können; eine Methyliden-campher-Gruppe; eine Gruppe der Formel $-(CH=CH)_mC(=O)-OR_4$; eine Gruppe der

Formel oder die entsprechenden Alkalimetall-,

Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri- C_1 - C_4 -Alkylammonium-, Mono-, Di- oder Tri- C_2 - C_4 -Alkanolammonium- Salze, oder deren C_1 - C_3 -Alkylester; oder einen Rest der Formel



R_5 Wasserstoff; nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C_1 - C_5 -Alkyl; C_1 - C_5 -Alkoxy; Amino; Mono- oder Di- C_1 - C_5 -Alkylamino; M; einen



oder (1e) ; worin

R' , R'' und R''' unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C_1 - C_{14} -Alkyl;

R_6 Wasserstoff; M; C_1 - C_5 -Alkyl; oder einen Rest der Formel $-(CH_2)_{m_2}-O-T_1$;

M ein Metallkation;

T_1 Wasserstoff; oder C_1 - C_8 -Alkyl;

m 0 oder 1

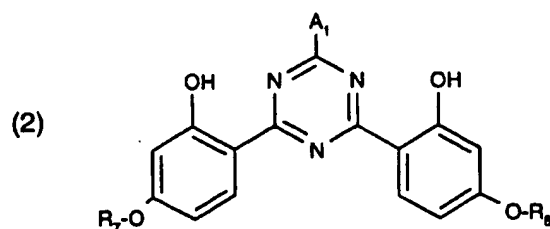
- 3 -

m_2 1 bis 4; und

m_3 2 bis 14;

bedeuten.

Weitere bevorzugte, erfindungsgemäss verwendbare Triazinderivate entsprechen der Formel



worin

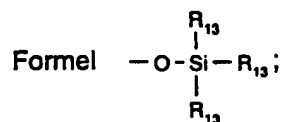
R_7 und R_8 , unabhängig voneinander, C_1 - C_{18} -Alkyl; C_2 - C_{18} -Alkenyl; einen Rest der

Formel $-\text{CH}_2\text{-CH}(\text{-OH})\text{-CH}_2\text{-O-T}_1$; oder



R_9 die direkte Bindung; einen geradkettigen oder verzweigten C_1 - C_4 -Alkylrest oder einen Rest der Formel $-\text{C}_{m_1}\text{H}_{2m_1}\text{-O-}$;

R_{10} , R_{11} und R_{12} , unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl; C_1 - C_{18} -Alkoxy oder einen Rest der

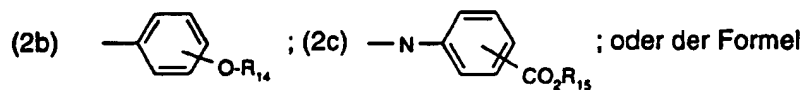


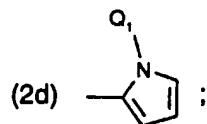
R_{13} C_1 - C_5 -Alkyl;

m_1 1 bis 4;

p_1 0 bis 5;

A_1 einen Rest der Formel





R_{14} Wasserstoff; C_1 - C_{10} -Alkyl, $-(CH_2CHR_{16}-O)_{n_1}-R_{15}$; oder einen Rest der Formel

$-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$;

R_{15} Wasserstoff; M; C_1 - C_5 -Alkyl; oder einen Rest der Formel $-(CH_2)_{m_2}-O-(CH_2)_{m_3}-T_1$;

R_{16} Wasserstoff; oder Methyl;

T_1 Wasserstoff; oder C_1 - C_8 alkyl;

Q_1 C_1 - C_{18} -Alkyl;

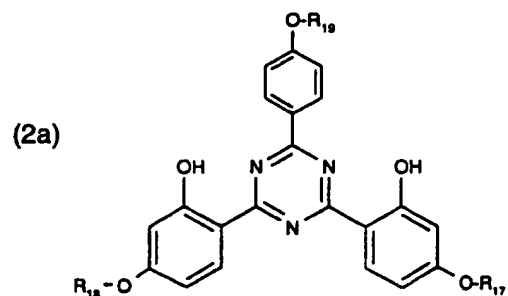
M ein Metallkation;

m_2 und m_3 unabhängig voneinander 1 bis 4; und

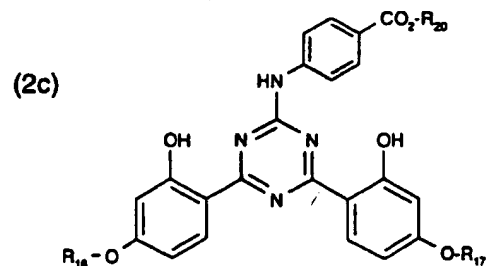
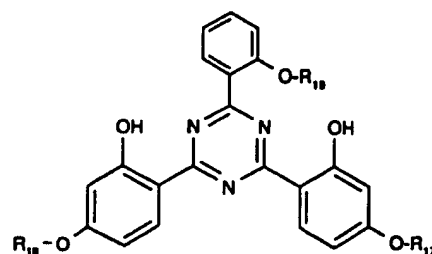
n_1 1 bis 16;

bedeuten.

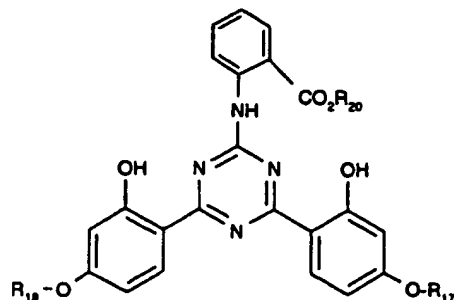
Ganz besonders bevorzugte Triazinderivate der Formel (2) entsprechen den Formeln



; (2b)



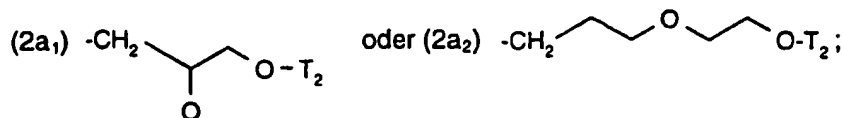
; oder (2d)



worin

R_{17} und R_{18} , unabhängig voneinander, C_3 - C_{18} -Alkyl; oder $-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$;

R₁₉ C₁-C₁₀-Alkyl oder einen Rest der Formel



R₂₀ Wasserstoff; M; C₁-C₅-Alkyl; -NH-C₁-C₅-Alkyl; vorzugsweise -NH-tert.alkyl; oder einen Rest der Formel $-(\text{CH}_2)_m-\text{O}-\text{T}_2$;

T₁ und T₂ unabhängig voneinander, Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl; und

m 1 bis 4;

bedeuten.

Von ganz besonderem Interesse sind Verbindungen der Formel (2a) und (2b), worin

R₁₇ und R₁₈, unabhängig voneinander, C₁-C₁₈-Alkyl; oder -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁;

R₁₉ C₁-C₁₀-Alkyl;

und Verbindungen der Formel (2c) und (2d), worin

R₁₇ und R₁₈, unabhängig voneinander, C₁-C₁₈-Alkyl oder -CH₂-CH(-OH)-CH₂-O-T₁; und

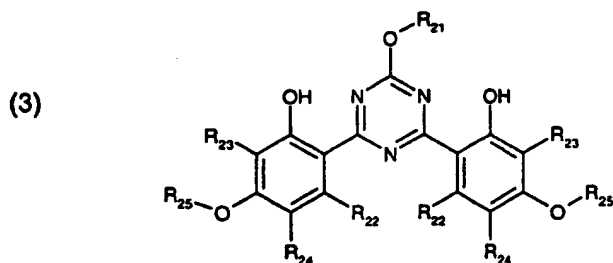
T₁ Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl;

bedeuten.

Im Vordergrund des Interesses stehen Triazinverbindungen der Formel (2a) - (2d), worin

R₁₇ und R₁₈ dieselbe Bedeutung haben.

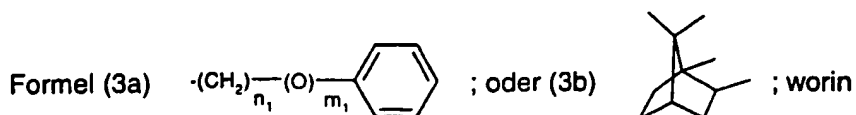
Weitere interessante erfindungsgemäss verwendbare Triazinverbindungen entsprechen der Formel



worin

R₂₁ C₁-C₃₀-Alkyl; C₂-C₃₀-Alkenyl; nicht substituiertes oder durch C₁-C₅-Alkyl mono- oder polysubstituiertes C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₁-C₅-Alkoxy-C₁-C₁₂-Alkyl; Amino-C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₅-Monoalkylamino-C₁-C₁₂-Alkyl; C₁-C₅-Dialkylamino-C₁-C₁₂-Alkyl; einen Rest der

- 6 -



R_{22} , R_{23} und R_{24} , unabhängig voneinander, Wasserstoff, -OH; C_1 - C_{30} -Alkyl, C_2 - C_{30} -Alkenyl,

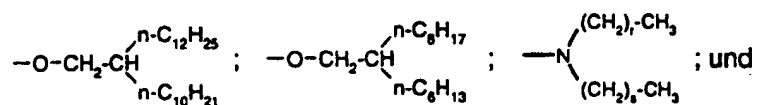
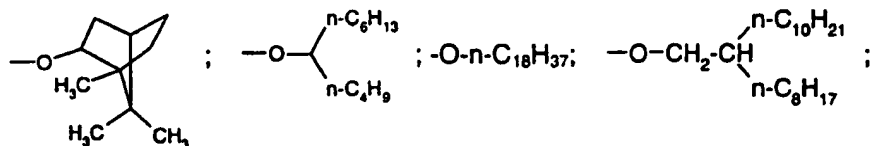
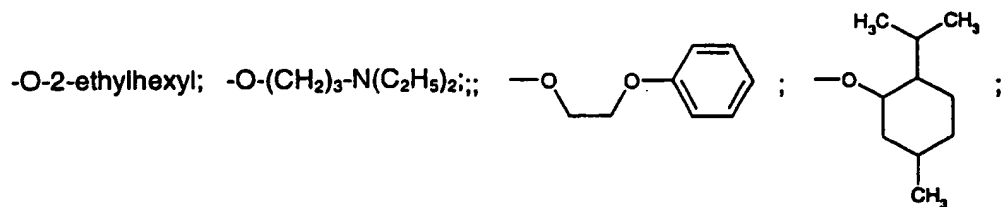
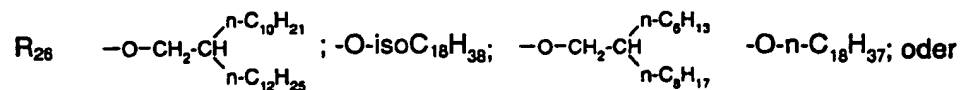
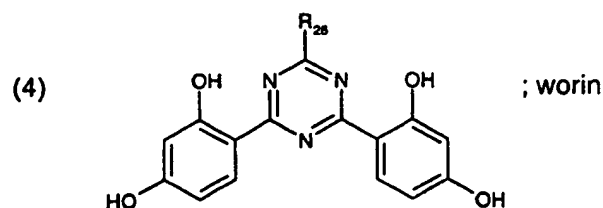
R_{25} Wasserstoff; oder C_1 - C_5 -Alkyl;

m_1 0 oder 1; und

n_1 1 bis 5;

bedeuten.

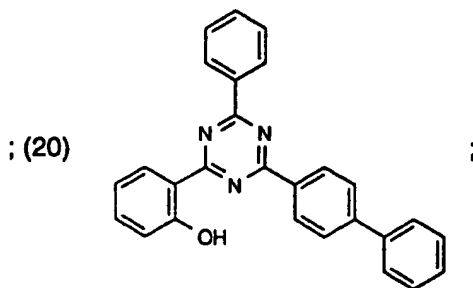
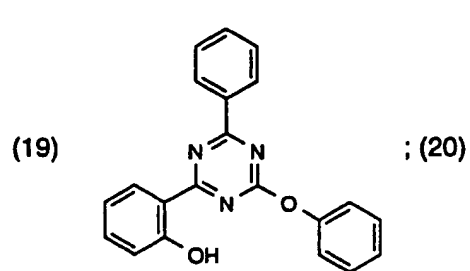
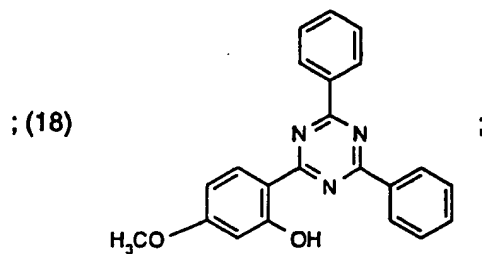
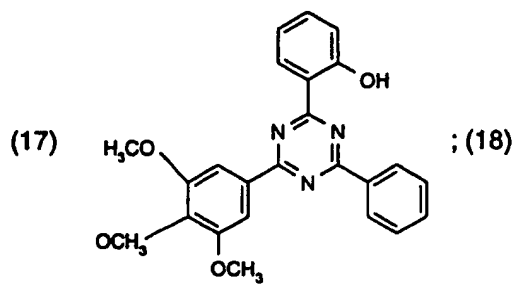
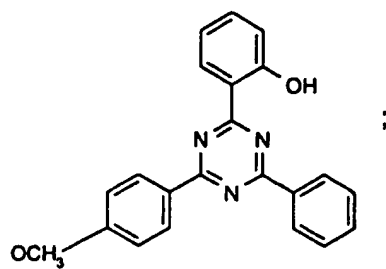
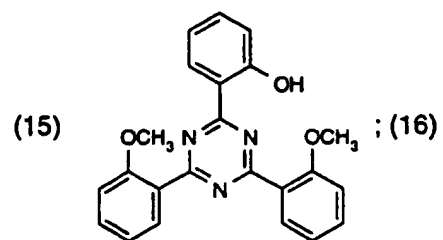
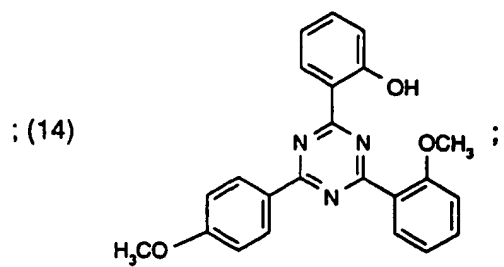
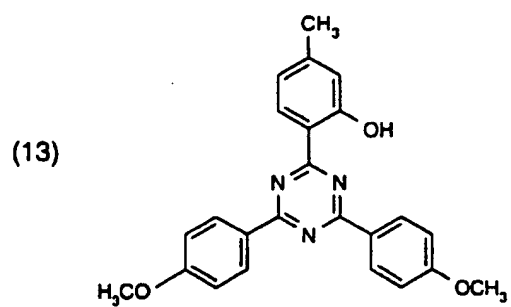
Bevorzugte Verbindungen entsprechen der Formel

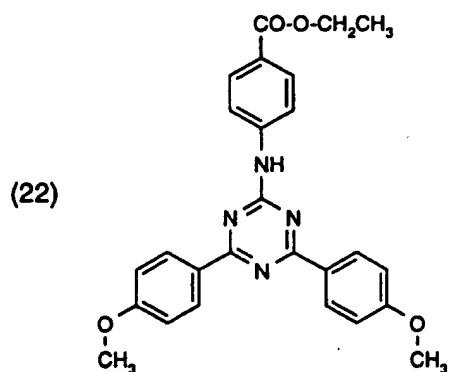
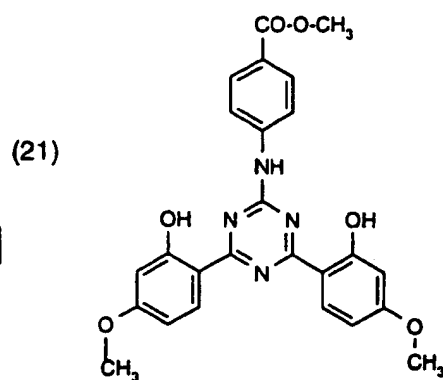
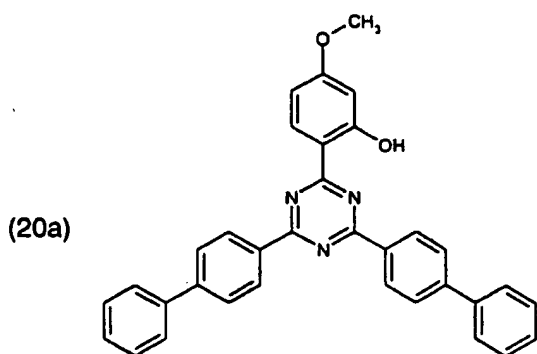


r und s unabhängig voneinander

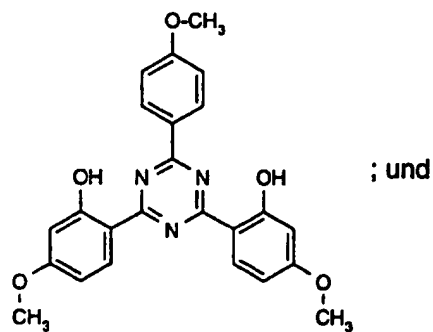
0 bis 20;

bedeuten.

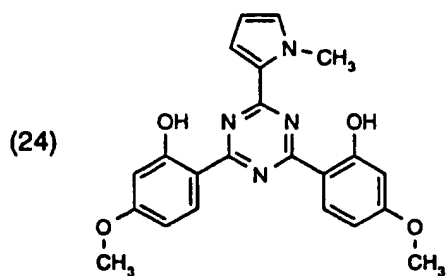




; (23)



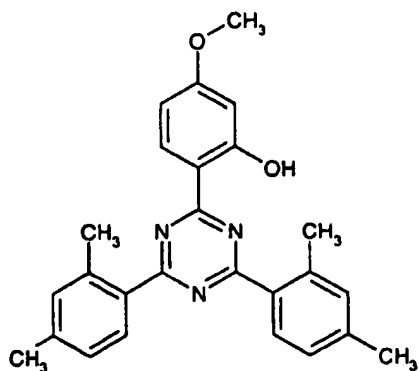
; und



weiterhin 2,4,6-Tris(diisobutyl-4'-aminobenzalmalonat)-s-triazin und 2,4-Bis(diisobutyl-4'-aminobenzalmalonat)-6-(4'-aminobenzylidenecampher)-s-triazin.

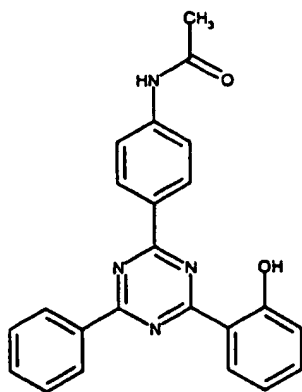
Ebenfalls bevorzugte erfindungsgemäss verwendbare Triazinverbindungen sind in der EP-A-654469 beschrieben, wie z.B. die Verbindung der Formel

(24a)

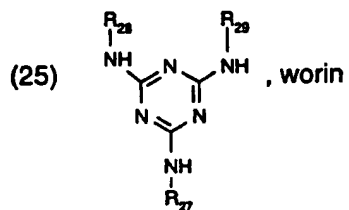


Besonders eignen sich erfindungsgemäss verwendbare Triazinverbindungen, die z.B. in der EP-A-0,818450 beschrieben sind, wie z.B. die Verbindung der Formel

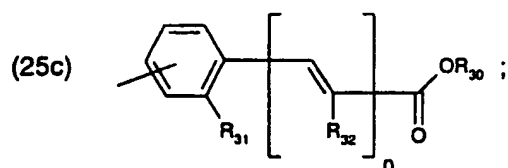
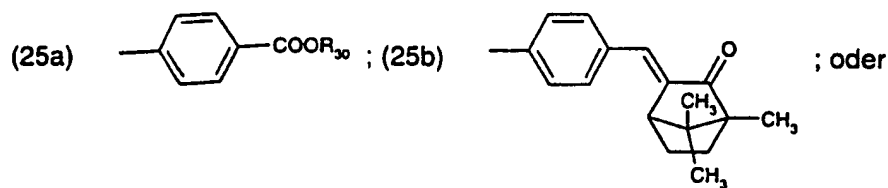
(24b)



Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäss verwendbare Triazinderivate entsprechen der Formel



R_{27} , R_{28} und R_{29} unabhängig voneinander einen Rest der Formel



R_{30} Wasserstoff; Alkali-Metall; eine Ammoniumgruppe $-N(R_{33})_4$,

R_{33} Wasserstoff C_1 - C_5 -Alkyl; oder einen Polyoxyethylenrest, der 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten aufweist und die endständige OH-Gruppe mit einem C_1 - C_5 -Alkohol verethert sein kann;

R_{31} Wasserstoff; -OH; oder C_1 - C_6 -Alkoxy;

R_{32} Wasserstoff oder $-COOR_{30}$; und

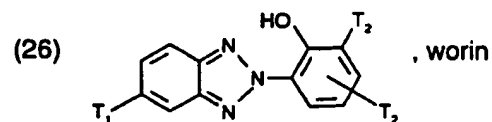
n 0 oder 1;

bedeuten.

Wenn R_{30} Alkalimetall bedeutet, ist dies insbesondere Kalium oder ganz besonders Natrium. $(R_{33})_4$ bedeutet insbesondere ein Mono-, Di- oder Tri- C_1 - C_4 -Alkylammoniumsalz, ein Mono-, Di- oder Tri- C_2 - C_4 -Alkanolammoniumsalz oder dessen C_1 - C_3 -Alkylester.

Wenn R_{33} eine C_1 - C_3 -Alkylgruppe bedeutet, ist dies insbesondere eine C_1 - C_2 -Alkylgruppe, insbesondere eine Methylgruppe, und wenn R_{33} einen Polyoxyethylenrest bedeutet, enthält dieser insbesondere 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten.

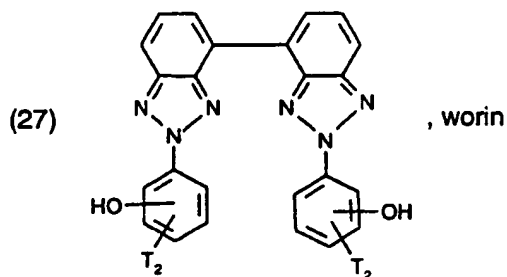
Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Benzotriazolverbindungen entsprechen der Formel



T_1 C_1 - C_5 -Alkyl oder vorzugsweise Wasserstoff; und

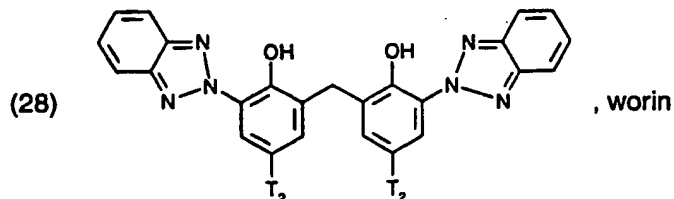
T_2 C_1 - C_5 -Alkyl, vorzugsweise t-Butyl, oder phenylsubstituiertes C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere α,α -Dimethylbenzyl;
bedeuten.

Eine weitere bevorzugte Klasse erfindungsgemäss einsetzbarer Benzotriazolverbindungen entspricht der Formel



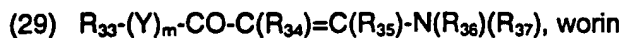
T_2 die in Formel (26) angegebene Bedeutung hat.

Weitere, ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Benzotriazolverbindungen entsprechen der Formel



T_2 die in Formel (26) angegebene Bedeutung hat und vorzugsweise Methyl, t-Butyl oder iso-Octyl bedeutet.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare, Vinylgruppen enthaltende Amide entsprechen der Formel



R_{33} C_1 - C_5 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl, oder gegebenenfalls mit einer, zwei oder drei der Reste OH, C_1 - C_5 -Alkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy oder $CO-OR_{33}$ substituiertes Phenyl;

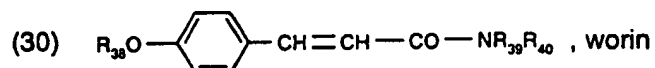
R_{34} , R_{35} , R_{36} und R_{37} unabhängig voneinander C_1 - C_5 -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl; oder Wasserstoff;

Y -NH oder -O-; bedeuten, und

m die oben angegebene Bedeutung hat

Bevorzugte Verbindungen der Formel (29) sind 4-Methyl-3-penten-2-on, Ethyl-3-methyl-amino-2-buten-1-on, 3-Methylamino-1-phenyl-2-buten-1-on und 3-Methylamino-1-phenyl-2-buten-1-on.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Zimtsäureamide entsprechen der Formel



R_{38} Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkoxy, vorzugsweise Methoxy oder Ethoxy;

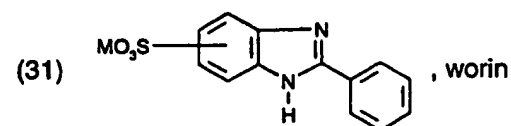
R_{39} Wasserstoff oder $\text{C}_1\text{-C}_5$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl oder Ethyl; und

R_{40} $-(\text{CONH})_m$ -Phenyl, worin m die oben angegebene Bedeutung hat und die Phenylgruppe gegebenenfalls durch einen, zwei oder drei der Reste OH, $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkyl, $\text{C}_1\text{-C}_3$ -Alkoxy oder CO-OR_{30} substituiert ist.

Vorzugsweise ist R_{40} Phenyl, 4-Methoxyphenyl oder die Phenylaminocarbonyl-Gruppe.

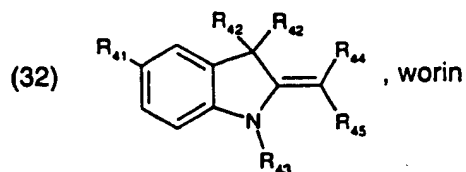
Weitere bevorzugte Zimtsäurederivate sind 2-Ethylhexyl-4-methoxycinnamat oder -isoamylat oder u.a. die in den US-A-5 601 811 und WO 97/00851 offenbarten Zimtsäurederivate.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare sulfonierte Benzimidazole entsprechen der Formel



M Wasserstoff oder ein Alkalimetall, vorzugsweise Natrium, ein Erdalkalimetall, wie z.B. Magnesium oder Calcium, oder Zink; bedeutet.

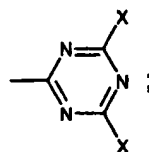
Bevorzugte erfindungsgemäss verwendbare Fischer-Base-Aldehyde entsprechen der Formel



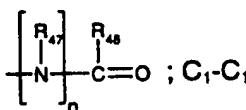
R₄₁ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy; oder Halogen;

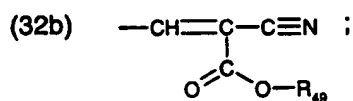
R₄₂ C₁-C₈-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; oder C₆-C₁₀-Aryl;

R₄₃ C₁-C₁₈-Alkyl oder ein Rest der Formel (32a)



R₄₄ Wasserstoff; oder ein Rest der Formel  ;

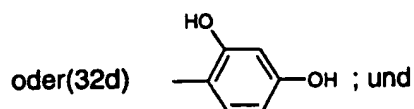
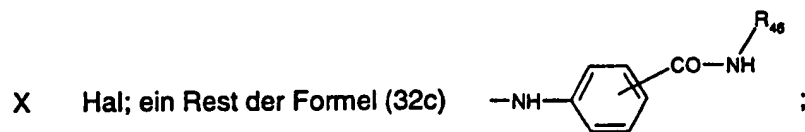
R₄₅  ; C₁-C₁₈-Alkoxy; oder einen Rest der Formel



R₄₆ und R₄₇ unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl;

R₄₈ Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; Phenyl; Phenyl-C₁-C₃-Alkyl;

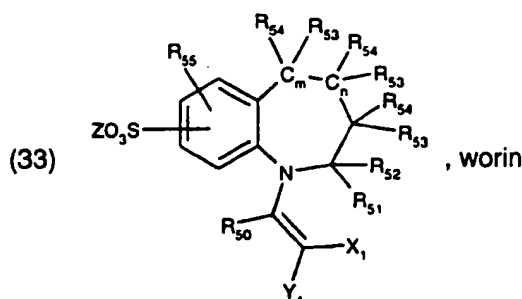
R₄₉ C₁-C₁₈-Alkyl;



n 0; oder 1;

bedeuten.

Weitere bevorzugt einsetzbare Verbindungen entsprechen der Formel



R_{50} , R_{51} , R_{52} , R_{53} , R_{54} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_5 - C_{10} -Cycloalkyl;

R_{55} Wasserstoff; C_1 - C_8 -Alkyl; C_5 - C_{10} -Cycloalkyl; Hydroxy; C_1 - C_8 -Alkoxy; $COOR_{56}$; oder $CONR_{57}R_{58}$;

R_{56} , R_{57} und R_{58} unabhängig voneinander Wasserstoff oder C_1 - C_6 -Alkyl;

X und Y unabhängig voneinander Wasserstoff, $-CN$; CO_2R_{59} ; $CONR_{59}R_{60}$; oder COR_{59} ;

wobei die Reste X und Y zusätzlich einen C_1 - C_8 -Alkylrest, ein C_5 - C_{10} -Alkylrest, insbesondere Phenyl, oder einen Heteroarylrest mit 5 bis 6 Ringatomen sein kann, wobei ferner X und Y oder

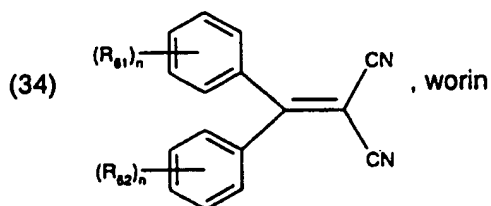
R_{50} zusammen mit einem der Reste X und Y den Rest zur Vervollständigung eines 5 bis 7-gliedrigen Ringes bedeuten kann, der bis zu 3 Heteroatome, insbesondere Sauerstoff und/oder Stickstoff, enthalten kann, wobei die Ringatome insbesondere mit exocyclisch doppelt gebundenem Sauerstoff (Ketosauerstoff) und/oder C_1 - C_8 -Alkyl- und/oder C_5 - C_{10} -Cycloalkylresten) substituiert sein können und/oder $C=C$ -Doppelbindungen enthalten können;

Z Wasserstoff; Ammonium; Alkalimetallion; insbesondere Lithium, Natrium, Kalium, 1/2-Equivalente Erdalkalimetallion, vorzugsweise Calcium, Magnesium oder das Kation einer zur Neutralisation der freien Säuregruppe eingesetzte organische Stickstoffbase,

R_{59} und R_{60} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl oder C_5 - C_{10} -Cycloalkyl; und

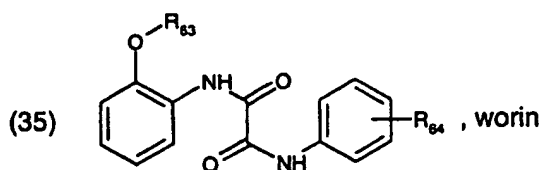
n und m unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

Bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare Diphenylmalonsäurenitrile entsprechen der Formel



R_{61} und R_{62} unabhängig voneinander C_1 - C_{12} -Alkyl; oder C_1 - C_{12} -Alkyl; und n 0-3; bedeuten.

Weitere erfindungsgemäss verwendbare organische UV-Filter entsprechen der Forme



R_{63} und R_{64} unabhängig voneinander C_1 - C_5 -Alkyl, insbesondere Ethyl; bedeuten.

Weitere bevorzugte erfindungsgemäss einsetzbare chemische Verbindungsklassen von UV-Filtern:

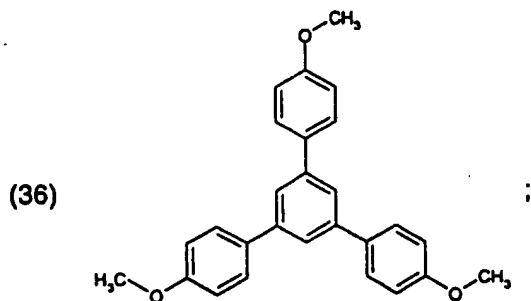
- p-Aminobenzoesäurederivate (PABA), insbesondere 2-Ethylhexyl-4-dimethylamino-benzoat;
- Salicylsäurederivate, insbesondere 2-Ethylhexylsalicylate; Homosalate; und Isopropylsalicylate;
- Benzophenonderivate, insbesondere Benzophenon-2, -3, und -4;
- Dibenzoylmethanderivate, insbesondere 1-(4-tert-Butylphenyl)-3-(4-methoxyphenyl)-propan-1,3-dion oder Butylmethoxydibenzoylmethan;
- Diphenylacrylate, insbesondere 2-Ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylat, Ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat und 3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat;
- 3-Imidazol-4-yl-acrylsäure und 3-Imidazol-4-yl-acrylat;
- Benzofuranderivate, insbesondere die in den EP-A-582,189, US-A-5,338,539, und US-A-5-518,713 veröffentlichten p-Aminophenylbenzofuranderivate;
- Campherderivate, insbesondere 3-(4'-Methyl)benzylidenebornan-2-on, 3-Benzylidenbornan-2-on, N-[2(und 4)-2-Oxyborn-3-ylidenemethyl]benzyl]acrylamidpolymer, 3-(4'-

Trimethylammonium)benzylidenbornan-2-on-methylsulfat, 3,3'-(1,4-Phenylenedimethin)-bis(7,7-dimethyl-2-oxobicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) und deren Salze, 3-(4'-sulfo)Benzylidenbornan-2-on und deren Salze; sowie

- Menthyl-o-aminobenzoat.

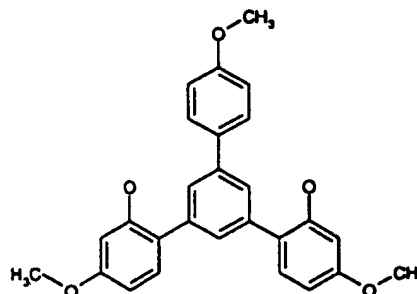
Vorzugsweise werden folgende Mischungen organischer UV-Filter verwendet:

- Mischungen aus Methylene Bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und Octyltriazon;
- Mischungen aus Octyltriazon und Methylene Bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol;
- Mischungen aus 2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-phenyl]-(1,3,5)-triazin und Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol;
- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und Dioctylbutamidotriazon;
- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und Octyl-2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
- Mischungen aus Octyltriazon und Trisresorcinyltriazin;
- Mischungen aus 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol, Octyltriazon und der Verbindung der Formel



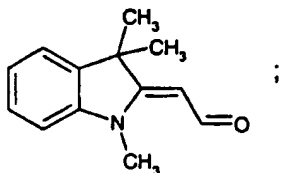
- Mischungen aus 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,

Octyltriazon und der Verbindung der Formel (37)



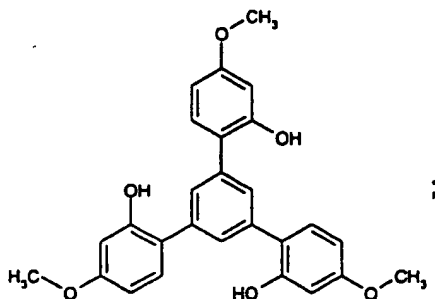
- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octyltriazon und

der Verbindung der Formel (38)



- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol und der

Verbindung der Formel (39)



- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Dioctylbutamidotriazon und der Verbindung der Formel (37).

In den oben definierten Resten sind C₁-C₁₈-Alkyl geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z.B. Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, sek. Butyl, tert. Butyl, Amyl, Isoamyl oder tert. Amyl, Heptyl, Octyl, Isooctyl, Nonyl, Decyl, Undecyl, Dodecyl, Tetradecyl, Pentadecyl, Hexadecyl, Heptadecyl oder Octadecyl.

C₁-C₁₈-Alkoxyreste sind geradkettige oder verzweigte Alkylreste wie z.B. Methoxy, Etoxy, n-Propoxy, Isopropoxy, n-Butoxy, sek. Butoxy, tert. Butoxy, Amoxy, Isoamyloxy oder tert. Amyloxy, Heptyloxy, Octyloxy, Isooctyloxy, Nonyloxy, Decyloxy, Undecyloxy, Dodecyloxy, Tetradecyloxy, Pentadecyloxy, Hexadecyloxy, Heptadecyloxy oder Octadecyloxy.

C₂-C₁₈-Alkenyl bedeutet z.B. Allyl, Methallyl, Isopropenyl, 2-Butenyl, 3-Butenyl, Isobutenyl, n-Penta-2,4-dienyl, 3-Methyl-but-2-enyl, n-Oct-2-enyl, n-Dodec-2-enyl, iso-Dodecenyl, n-Dodec-2-enyl oder n-Octadec-4-enyl.

Die Herstellung der erfindungsgemäss verwendbaren Mischungen mikronisierter organischer UV-Filter kann auf verschiedene Weise erfolgen.

Einerseits können mindestens zwei der oben erwähnten organischen UV-Filter als Einzelsubstanzen beim Herstellungsprozess der Mikropartikel (Mikronisierung) gemischt werden.

Eine weitere Herstellungsmöglichkeit besteht darin, dass die bereits mikronisierten Einzelsubstanzen der UV-Filter innig miteinander gemischt werden.

Eine dritte Möglichkeit der Herstellung besteht darin, dass man mindestens zwei der oben erwähnten UV-Filter zusammenschmilzt. Nach Abkühlen der Schmelze entsteht ein homogener Composite, der auf übliche Art und Weise mikronisiert wird.

Die homogenen Composites aus mindestens zwei organischen UV-Filtern bilden einen weiteren Erfindungsgegenstand.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Einschmelzen von einem oder mehreren anorganischen Mikropigmenten in einen oder mehrere organische UV-Filter erhältlich sind.

Beispielhafte Mikropigmente sind z.B. TiO_2 , ZnO , Eisenoxide oder andere anorganische Oxide, Glimmer (Mica) oder andere geeignete anorganische Mineralien, ferner auch Ti-, Erdalkali- oder Zinksalze von organischen Säuren.

Dadurch können gleichzeitig die unerwünschten photokatalytischen Eigenschaften einiger dieser anorganischen Mikropigmente (TiO_2 , ZnO) unterdrückt werden und ihre positiven Eigenschaften zusätzlich voll genutzt werden.

Vorteilhafterweise werden die oben genannten anorganischen UV-Filter in Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol eingeschmolzen. Der so entstandene Composite wird anschliessend auf übliche Weise mikronisiert.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Schmelzen von mindestens zwei elektrisch neutralen organischer UV-Filtern mit kationisch oder anionisch geladenen Verbindungen erhältlich sind.

Dazu werden kationisch oder anionisch geladene Verbindungen mit den entsprechenden organischen, elektrisch neutralen UV-Filtern geschmolzen und anschliessend abgekühlt. Durch dieses Verfahren lassen sich im anschliessenden Mikronisierungsschritt organische UV-Filterpigmente mit einer Permanentausrüstung aus einer positiven bzw. negativen Ladung herstellen. Eine solche Ausrüstung verhindert wirkungsvoll die Aggregation der mikronisierten Teilchen in den Sonnenschutzpräparaten, die bei einem Teilchendurchmesser von $< 1\mu\text{m}$ auftreten kann. Eine sonst übliche "Coatung" dieser Teilchen mit abstossender Wirkung wird dann zum Teil überflüssig.

Als kationisch oder anionisch geladene Verbindungen können UV-Filter oder auch andere Verbindungen verwendet werden, die eine oder mehrere kationische oder anionische Gruppierungen aufweisen, wie z.B.

- N,N,N-Trimethyl-4-(2-oxoborn-3-ylidenmethyl)-anilinmethylsulfat;
- Campherbenzalkoniummethosulfat;
- Fettamine;
- Betaine, wie z.B. Cocoamidopropylbetain;
- Quats, wie z.B. Ricinolamidopropyltrimodiummethosulphat, Quarternium 18 , oder Cetyltrimethylammoniumbromid;
- Behensäure und andere organische Säuren, wie z.B. Isostearinsäure, Zitronensäuremonoglycerid oder Natriummethylcocoyleurat;
- Phospholipide, wie z.B. Phosphatidylcholin, Phosphatidylserin oder Alkylaminoxid;
- Ceramide und Pseudoceramide und Phytosterole.

Die letztgenannten Verbindungen verleihen den mikronisierten UV-Filtern eine oleophobe Ausrüstung.

Der Anteil der kationischen oder anionischen Verbindungen im Composite liegt zwischen 0,001 und 5, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des oder der UV-Filter.

Ein weiterer Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Schmelzen von mindestens einem schwerlöslichen oder unlöslichen organischen UV-Filtern mit Antioxidantien erhältlich sind.

Dazu werden der/die schwerlösliche(n) oder unlösliche(n) organische(n) UV-Filter mit Antioxidantien zusammengeschmolzen, abgekühlt und anschliessend auf übliche Weise mikronisiert.

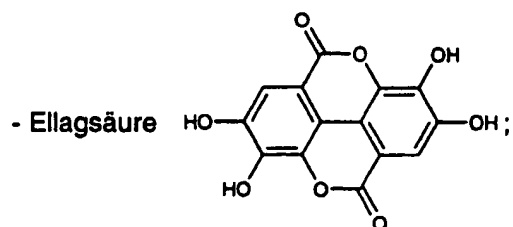
Als erfindungsgemäss verwendbare Antioxidantien kommen alle organischen Substanzen mit Scavenger-Eigenschaften in Betracht, die sich zusammen mit organischen UV-Filtern schmelzen lassen. Man erhält neuartige Mikropigmente, die gleichzeitig UV-Schutz und antioxidative Wirkung auf ihrer Oberfläche bieten. Diese Eigenschaft ist beim kosmetischen Sonnenschutz erwünscht, da unter UV- und Lichteinfluss sowohl in Formulierungen als auch auf der Haut schädliche Radikale gebildet werden können. Diese können z.B. zur sogenannten Mallorca-Akne oder zu vorzeitiger Hautalterung führen. Durch Ausrüstung der mikronisierten UV-Filter mit Antioxidantien wird neben dem Schutz vor UV-Schäden gleichzeitig ein Schutz gegen den photochemischen Abbau von Bestandteilen in der Sonnenschutzformulierung erreicht.

Der Anteil der Antioxidantien im Composite liegt dabei gewöhnlich zwischen 0,001 und 30, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des/der UV-Filter.

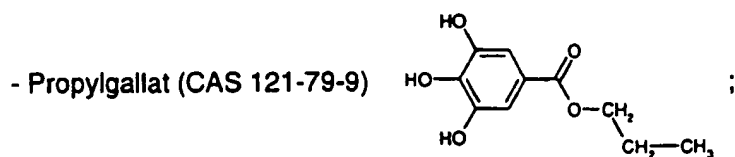
Besonders vorteilhaft ist ein Anteil von Antioxidantien in Mikropigmenten, wenn diese neben organischen UV-Filtern die oben erwähnten photokatalytisch aktiven anorganischen Mikropigmente, wie z.B. Titandioxid, Zinkoxid (auch gecooatet) oder andere geeignete anorganischen Oxide, wie z.B. Eisenoxid enthalten.

Als beispielhafte Antioxidantien seien die folgenden Verbindungen aufgeführt:

- Tocopherole, wie z.B. α -Tocopherol (CAS 59-02-9), Tocopherylacetat, Vitamin E Succinat,



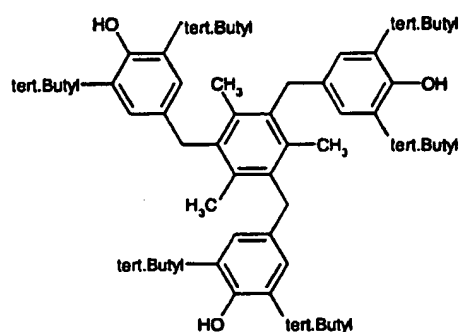
- 22 -



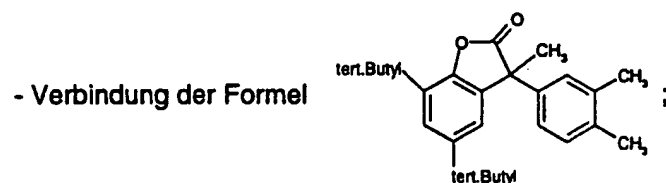
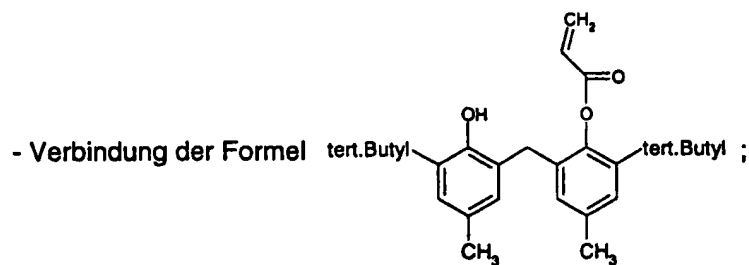
-N butyliertes Hydroxytoluol (BHT; CAS 128-37-0);

- butyliertes Hydroxyanisol (BHA);

- 2,4,6-Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitylen (CAS 1709-70-2)



- Tetrakis-[methylen-3(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan (CAS 6683-19-8);



- Vanillin;

- Ubichinon;

- Ferulasäure und -Derivate;

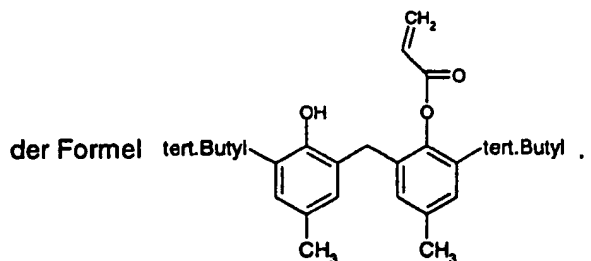
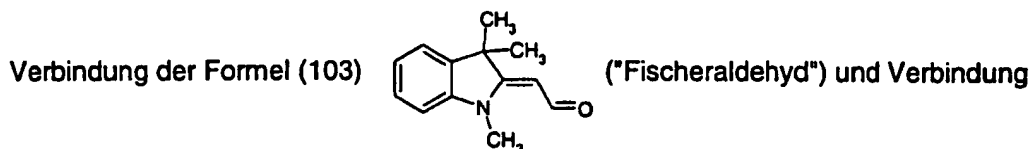
- Rutinsäure und -Derivate;

- Urocaninsäure und -Derivate; und

- Propolis.

Vorzugsweise werden folgende Mischungen aus Antioxidantien und organischen UV-Filtern verwendet:

- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octyltriazon, Titandioxid und Tocopherol,
- Mischungen aus 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benztriazol-2-yl)-4-methyl-phenol, Octyltriazon, Trisresorcinyltriazin und Vitamin E
- Mischungen aus Methylen-bis-benzotriazolyltetramethylbutylphenol, Octyltriazon ,



Einen weiteren Erfindungsgegenstand bilden Composites, die durch Einschmelzen von schmelzbaren kosmetischen, pflanzlichen und pharmazeutischen Wirkstoffen in organische UV-Filter erhältlich sind.

Generell können mikronisierte UV-Filter als Träger von hochaktiven Stoffen, insbesondere kosmetischen und/oder pharmazeutischen Wirksubstanzen genutzt werden. Der Vorteil derartiger Composites liegt in der Möglichkeit, den bzw. die aktiven Stoffe aus dem Festkörper freizusetzen (slow release). Eine langsame Freisetzung garantiert über die gesamte Nutzungsdauer der UV-Pigmente auch die gleichmässige Wirksamkeit von hochaktiven Wirkstoffen, wie z.B. Entzündungshemmern, Pflegewirkstoffen oder Spurenelementen, wie z.B. Zn^{2+} oder Mg^{2+} .

Als beispielhaft einsetzbare Wirkstoffe seien erwähnt:

- Wirkstoffe zur antimikrobiellen Ausrüstung und gleichzeitigen antiinflammatorischen Wirkung, wie z.B. Triclosan oder Diclosan;

- entzündungshemmende Wirkstoffe, wie z.B. Farnesol, Panthenol oder Avocadoöl;
- Wirkstoffe mit Deo- bzw. Antiperspirantwirkung, wie z.B. Zn-Ricinoleate und Alkylcitrate,
- Undecylensäure und deren Derivate (z.B. Diethanolamide)
- Zinkundecylat;
- Pyrithione, wie z.B. Natriumpyrithion;
- eingeschmolzene Riechstoffe oder Riechstoffgemische, wie z.B. Menthol, Geraniol usw., die diesen Mikropigmenten und den Formulierungen, die diese enthalten, einen permanenten und gleichintensiven Geruch verleihen.

Zur Herstellung der Mikropigmentgemische können alle bekannten Verfahren, die für die Herstellung von Mikropartikeln geeignet sind, genutzt werden, wie z.B.:

- Nassmahlung mit einem hartem Mahlkörper wie z.B. Zirkoniumsilikat und einem Schutzensid oder einem Schutzpolymeren in Wasser oder einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- Sprühtrocknung aus einem geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. wässrige oder organische Lösungsmittel enthaltende Suspensionen oder echte Lösungen in Wasser, Ethanol, Dichlorethan, Toluol, N-Methylpyrrolidon u.a..
- Durch Entspannung von superkritischen Flüssigkeiten (z.B. CO₂) nach dem RESS-Prozess (Rapid Expansion of Supercritical Solutions), in denen der oder die UV-Filter gelöst ist/sind oder Entspannung von flüssigem Kohlendioxid gemeinsam mit einer Lösung eines oder mehrerer UV-Filter in einem geeigneten organischen Lösungsmittel;
- durch Umfällen aus geeigneten Lösungsmitteln, einschließlich superkritischen Flüssigkeiten (GASR-Prozeß = Gas Anti-Solvent Recrystallisation / PCA-Prozess = Precipitation with Compressed Antisolvents).

Als Mahlapparate zur Herstellung der erfindungsgemässen mikronisierten organischen UV-Absorber können z.B. eine Düsen-, Kugel-, Vibrations- oder Hammermühle, vorzugsweise eine Hochgeschwindigkeits-Rührmühle verwendet werden. Die Mahlung erfolgt vorzugsweise mit einer Mahlhilfe, wie z.B. einem alkylierten Vinylpyrrolidon-Polymer, einem Vinylpyrrolidon-Vinylacetat-Copolymer, einem Acylglutamat, einem Alkylpolyglucosid, Ceteareth-25 oder insbesondere einem Phospholipid.

Die so erhaltenen Mikropigmente bzw. Gemische aus Mikropigmenten haben gewöhnlich eine mittlere Partikelgrösse von 0,02 bis 2, vorzugsweise 0,05 bis 1,5, und ganz besonders von 0,1 bis 1,0 nm.

Auf Grund ihrer Lipophilität lassen sie sich alleine oder zusammen mit anderen löslichen organischen UV-Absorbern nach bekannten Methoden gut in öl- und fetthaltige kosmetische Formulierungen, wie z.B. Öle, O/W- oder W/O-Emulsionen, Fettstifte oder Gele einarbeiten.

Überraschend erhält man Formulierungen mit gleicher oder verbesserter Schutzwirkung bei Verwendung von weniger oder gar keinen löslichen UV-Absorbern.

Einen weiteren Erfindungsgegenstand bildet eine kosmetische Formulierung, enthaltend ein Gemisch aus Mikropigmenten, gegebenenfalls einen oder mehrere Antioxidantien und/oder anorganische Pigmente und/oder eine kationische bzw. anionische Verbindung, sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

Erfindungsgemässe kosmetische Formulierungen beinhalten die verschiedensten kosmetischen Mittel. Insbesondere kommen z.B. die folgenden Mittel in Betracht:

- Mittel zur Hautpflege, wie z.B. Hautwasch- und Reinigungsmittel in Form von stückförmigen oder flüssigen Seifen, Syndets oder Waschpasten,
- Badepräparate, wie z.B. flüssige (Schaumbäder, Milche, Duschpräparate) oder feste Badepräparate, wie z.B. Badetabletten und Badesalze;
- Hautpflegemittel, wie z.B. Hautemulsionen, Mehrfachemulsionen oder Hautöle;
- Dekorative Körperpflegemittel, wie z.B. Gesichts-Make-ups in Form von Tages- oder Pudercrèmes, Gesichtspuder (lose und gepresst), Rouge oder Creme-Make-ups, Augenpflegemittel, wie z.B. Lidschattenpräparate, Wimperntusche, Eyeliner, Augencrèmes oder Eye-Fix-Crèmes; Lippenpflegemittel, wie z.B. Lippenstift, Lip Gloss, Lippenkonturstift, Nagelpflegemittel, wie Nagellack, Nagellackentferner, Nagelhärter, oder Nagelhautentferner;
- Intimpflegemittel, wie z.B. Intim-Waschlotionen oder Intimsprays;
- Fusspflegemittel, wie z.B. Fussbäder, Fusspuder, Fusscrèmes bzw. Fussbalsame, spezielle Deomittel und Antitranspirantien oder hornhautbeseitigende Mittel;
- Lichtschutzmittel, wie Sonnenmilche, -lotionen, -crèmes, -öle, Sun-blockers oder Tropicals, Vorbräunungspräparate oder After-sun-Präparate;

- Hautbräunungsmittel, wie z.B. Selbstbräunungscremes;
- Depigmentierungsmittel, wie z.B. Präparate zur Hautbleichung oder Mittel zur Hautaufhellung;
- Insektenabweisende Mittel ("Repellents"), wie z.B. Insektenöle, -lotionen, -sprays, oder -stifte;
- Deodorantien, wie Deosprays, Pumpsprays, Deogelee, -stifte oder -roller;
- Antitranspirantien, wie z.B. Antitranspirantstifte, -cremes oder -roller;
- Mittel zur Reinigung und Pflege von unreiner Haut, wie z.B. Syndets (fest oder flüssig), Peeling- oder Scrubb-Präparate oder Peeling-Masken;
- Haarentfernungsmittel in chemischer Form (Depilation), wie z.B. Haarentfernungspulver, flüssige Enthaarungsmittel, cremige oder pastöse Enthaarungsmittel, Enthaarungsmittel in Gelform oder Aerosolschäume;
- Rasiermittel, wie z.B. Rasierseife, schäumende Rasiercremes, nichtschäumende Rasiercremes, -schäume, -gele, Preshave-Präparate für die Trockenrasur, Aftershaves oder Aftershave-Lotionen;
- Duftmittel, wie z.B. Duftwässer (Eau de Cologne, Eau de Toilette, Eau de Parfum, Parfum de Toilette, Parfüm), Parfümöle oder Parfümcremes;
- Mittel zur Zahn-, Zahnersatz- und Mundpflege, wie z.B. Zahncremes, Gel-Zahncremes, Zahnpulver, Mundwasserkonzentrate, Anti-Plaque-Mundspülungen, Prothesenreiniger oder Prothesenhaftmittel;
- Kosmetische Mittel zur Haarbehandlung, wie z.B. Haarwaschmittel in Form von Shampoos, Haarkonditioniermittel, Haarpflegemittel, wie z.B. Vorbehandlungsmittel, Haarwasser, Frisiercremes, Frisiergele, Pomaden, Haarspülungen, Kurpackungen, Intensivhaarkuren, Mittel zur Haarverformung, wie z.B. Wellmittel zur Herstellung von Dauerwellen (Heisswelle, Mildwelle, Kaltwelle), Haarglättungspräparate, flüssige Haarfestiger, Haarschäume, Haarsprays, Blondiermittel, wie z.B. Wasserstoffperoxidlösungen, aufhellende Shampoos, Blondiercremes, Blondierpulver, Blondierbreie oder -öle, temporäre, semitemporäre oder permanente Haarfärbemittel, Präparate mit selbstoxidierenden Farbstoffen, oder natürliche Haarfärbemittel, wie Henna oder Kamille.

Diese aufgezählten Endformulierungen können in den verschiedensten Darreichungsformen vorliegen, wie z.B.

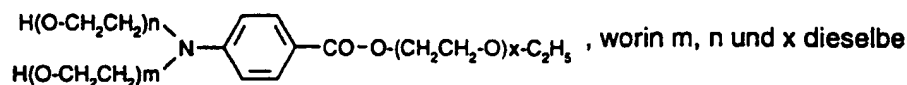
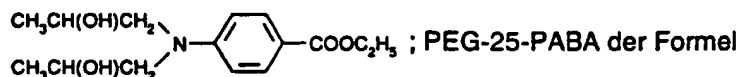
- in Form von flüssige Zubereitungen als einer W/O- O/W-, O/W/O-, W/O/W-, PIT- und aller Arten von Mikroemulsionen
- in Form eines Gels,
- in Form eines Öls, einer Creme, Milch oder Lotion,
- in Form eines Pulvers, eines Lacks, einer Tablette oder Make-Ups,
- in Form eines Stiftes,
- in Form eines Sprays (Spray mit Treibgas oder Pumpspray) oder eines Aerosols,
- in Form eines Schaumes, oder
- in Form einer Paste.

Vorteilhaft können die erfindungsgemässen kosmetischen Formulierungen weitere Substanzen enthalten, die UV-Strahlung im UVB-Bereich absorbieren. Die Gesamtmenge der Filtersubstanzen sind dabei 0,1 bis 30, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, insbesondere 1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung.

Insbesondere kommen als zusätzliche UVB-Filter öllösliche, nicht mikronisierte Verbindungen in Betracht, wie z.B. organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoessäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silizium-organische Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-Triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthranilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO_2 , Zinkoxid oder Mica.

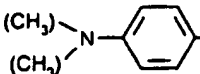
- Beispielhafte Verbindungen für p-Aminobenzoessäurederivate:

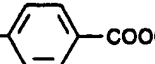
4-Aminobenzoessäure (PABA); Ethyldihydroxypropyl-PABA der Formel



Bedeutung haben und je höchstens 25 bedeuten;

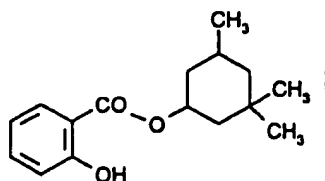
- 28 -

Octyldimethyl PABA der Formel  ; oder

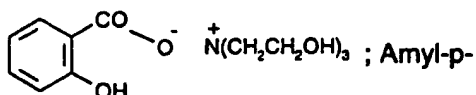
Glycylaminobenzoat der Formel  .

- Beispielhafte Verbindungen für Salicylsäurederivate:

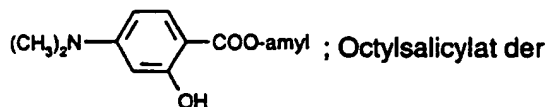
Homomenthylsalicylat der Formel



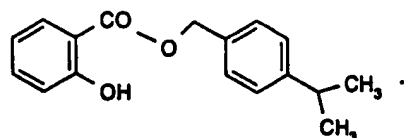
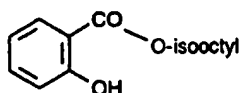
Triethanolaminsalicylat der Formel



dimethylaminobenzoat der Formel (10)



Formel



- Beispielhafte Verbindungen für Benzophenonderivate:

Benzophenon-3-(2-hydroxy-4-methoxybenzophenon), Benzophenon-4-(2-hydroxy-4-methoxybenzophenon-5-sulfonsäure) oder Benzophenon-8-(2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenon).

- Beispielhafte Verbindungen für Dibenzoylmethanderivate:

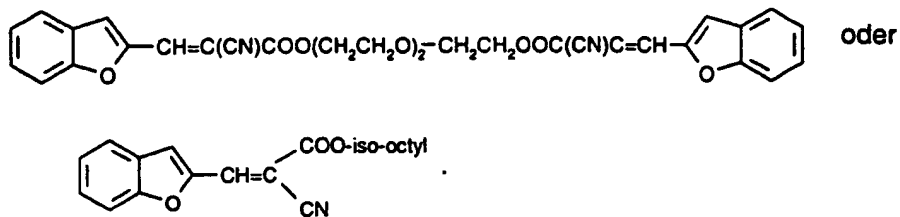
Butylmethoxydibenzoylmethan-[1-(4-tert.-butyl)-3-(4-methoxyphenyl)propan-1,3-dion].

- Beispielhafte Verbindungen für Diphenylacrylatderivate:

Octocrylen-(2-ethylhexyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat) oder etocrylen-(ethyl-2-cyano-3,3'-diphenylacrylat).

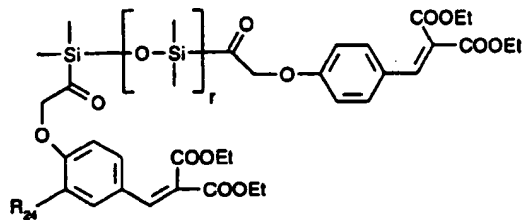
- Beispielhafte Verbindungen für Benzofuranderivate:

3-(Benzofuranyl)-2-cyanoacrylat, 2-(2-Benzofuranyl)-5-tert.-butylbenzoxazol oder 2-(p-Aminophenyl)benzofuran und insbesondere die Verbindung der Formel



- Beispielhafte Verbindungen für polymere UV-Absorber, die eine oder mehrere siliziumorganische Reste enthalten:

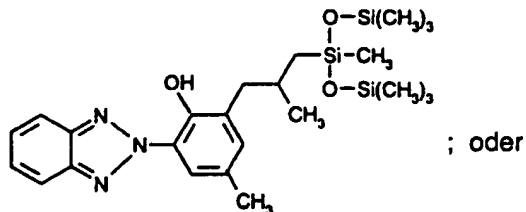
Benzylidenmalonatderivat, insbesondere die Verbindung der Formel

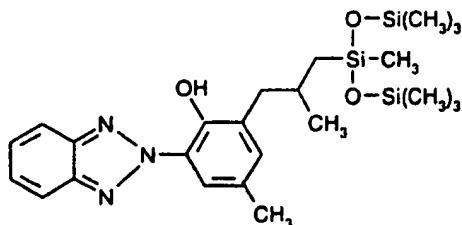


worin

R_{24} Wasserstoff oder Methoxy und

r ungefähr 7; die Verbindung der Formel





- Beispielhafte Verbindungen für Zimtsäureester:
Octylmethoxycinnamat (4-Methoxyzimtsäure-2-ethylhexylester), Diethanolamin-methoxycinnamat (Diethanolaminsalz der 4-Methoxyzimtsäure), Isoamyl-p-methoxycinnamat (4-Ethoxyzimtsäure-2-isoamylester), 2,5-Diisopropylmethylcinnamat oder ein Zimtsäureamidoderivat.
- Beispielhafte Verbindungen für Campherderivate:
4-Methyl-benzylidencampher [3-(4'-Methyl)benzyliden-bornan-2-on], 3-Benzylidencampher (3-Benzyliden-bornan-2-on), Polyacrylamidomethylbenzylidencampher {N-[2(und 4)-2-oxborn-3-yliden-methyl]benzyl]acrylamidpolymer}, Trimonium-benzylidencamphersulfat-[3-(4'-trimethylammonium)-benzyliden-bornan-2-on-methylsulfat], Terephthalydendicampher-Sulfonsäure {3,3'-(1,4-Phenylendimethin)-bis-(7,7-dimethyl-2-oxo-bicyclo-[2.2.1]heptan-1-methansulfonsäure) oder deren Salze, oder Benzylidencampher-Sulfonsäure [3-(4'-sulfo)benzylidenbornan-2-on] oder deren Salze.
- Beispielhafte Verbindungen für Trianilino-s-triazinderivate:
Octyltriazin-[2,4,6-trianilino-(p-carbo-2'-ethyl-1'-oxy)-1,3,5-triazin, sowie die in der US-A-5,332,568, US-A-5,252,323, WO 93/17002 und WO 97/03642 und EP-A-0,517,104 beschriebenen Trianilino-s-triazinderivate.
- Beispielhafte Verbindungen für Benzotriazole:
2-(2-Hydroxy-5-methyl-phenyl)benzotriazol.

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie auf diese zu beschränken. Die kosmetischen Wirksubstanzen sind vorrangig mit ihrer INCI-Bezeichnung (INCI = International Norm of Cosmetic Ingredients) angegeben.

Beispiel 1

50 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol und 50 Teile Octyl Triazone werden zusammen mit einem Mahlkörper aus Zirkoniumsilikat-Sand, einem Schutzensid (Alkyl Polyglucoside) und Wasser in einer Perl-Mühle zu einem Misch-Mikropigment mit einem d_{50} von 190 nm vermahlen. Nach Abtrennen des Mahlkörpers kann die Suspension des Misch-Mikropigments zur Herstellung von Sonnenschutzformulierungen verwendet werden.

Beispiel 2:

32 Teile Octyl Triazone, 1 Teil Cetyltrimethylammoniumbromid und 66 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol werden homogen zusammengeschmolzen. Es wird rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und die erstarrte Schmelze mechanisch (Schlagmühle) zerkleinert. Dieses so erhaltene Pulver wird in Wasser angeschlämmt, Decyl Glycoside zugefügt und zusammen mit einem Mahlhilfsmittel ('schwerer Sand') bis auf eine Teichengröße von d_{50} 200 nm Durchmesser mikronisiert. Nach Abtrennung des Mahlhilfsmittels erhält man eine wässrige Suspension des mikronisierten UV-Absorbercomposites. Diese Suspension wird mit Zitronensäure leicht sauer eingestellt und kann zur Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen verwendet werden.

Beispiel 3:

25 Teile 2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-phenyl]-(1,3,5)-triazine, 74 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol und 1 Teil Tetrakis-[methylene-3(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionate]methane werden homogen zusammengeschmolzen. Es wird rasch auf Raumtemperatur abgekühlt und die erstarrte Schmelze mechanisch (Schlagmühle) zerkleinert. Dieses so erhaltene Pulver wird in Wasser angeschlämmt, erst Decyl Glycoside - nach Mahlfortschritt Cetareth-25 zugefügt und zusammen mit einem Mahlhilfsmittel ('schwerer Sand') bis auf eine Teichengröße von d_{50} 190 nm Durchmesser mikronisiert. Nach Abtrennung des Mahlhilfsmittels erhält man eine wässrige Suspension des mikronisierten UV-Absorbercomposites, die zur Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Formulierungen verwendet werden kann.

Beispiel 4:

In 75 Teilen geschmolzenem Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol werden 25 Teile Dioctyl Butamido Triazone gelöst. Es wird rasch abgekühlt, das Gemisch mechanisch zu feinem Pulver zerkleinert und danach mit einem Mahlkörper aus Zirkoniumsilikat-Sand, einem Schutzensid (Phospholipid) und Wasser zu einem Mikropigment mit einem d_{50} 300 nm vermahlen. Die vom Mahlkörper abgetrennte Suspension des Mikropigmentes wird zur Herstellung von Sonnenschutzformulierungen verwendet.

Beispiel 5:

In 70 Teilen geschmolzenes Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol werden mit 24 Teilen Octyl Triazone, 5 Teilen Titanium Dioxide und einem Teil Tocopherol vermischt. Es wird rasch abgekühlt, das Gemisch mechanisch zu feinem Pulver zerkleinert und danach mit einem Mahlkörper aus Zirkoniumsilikat-Sand, einem Schutzensid (Alkyl Polyglucosid) und Wasser zu einem Mikropigment vermahlen. Die vom Mahlkörper abgetrennte Suspension des Mikropigmentes wird zur Herstellung von Sonnenschutzformulierungen verwendet.

In den folgenden Beispielen 6 bis 11 werden analog zu den Beispielen 1 und 2 Suspensionen von Mikrocomposites folgender Zusammensetzungen hergestellt:

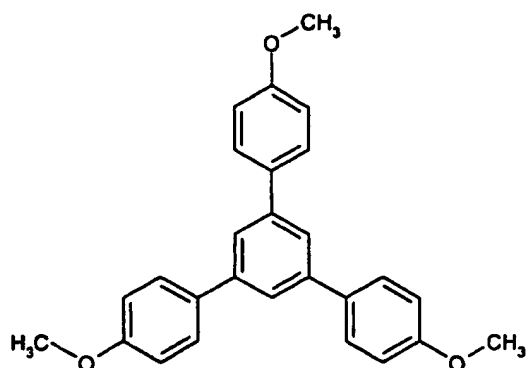
Beispiel 6:

60 Teile 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
20 Teile Octyl triazone, 19 Teile Tris Resorcinyli Triazin und 1 Teil Vitamin E, eingestellt auf pH 6,5 mit Zitronensäure.

Beispiel 7:

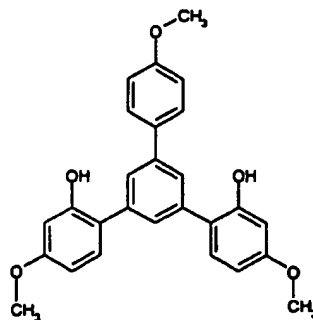
60 Teile 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-phenol,
20 Teile Octyl Triazone und 20 Teile der Verbindung der Formel

(101)

**Beispiel 8:**

59 Teile 2,2'-Methylen-bis-[6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methyl-phenol],
20 Teile Octyl Triazone,

20 Teile der Verbindung der Formel (102)

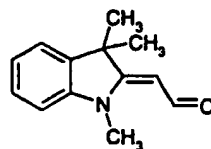


und eingestellt auf pH 6,5 mit Zitronensäure.

Beispiel 9:

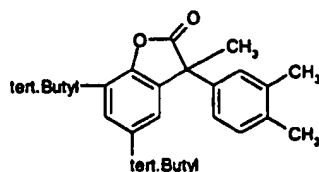
75 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,
10 Teile Octyl Triazone (Mahlung bei pH < 5, eingestellt mit Zitronensäure),

14 Teile der Verbindung der Formel (103)



("Fischeraldehyd") und

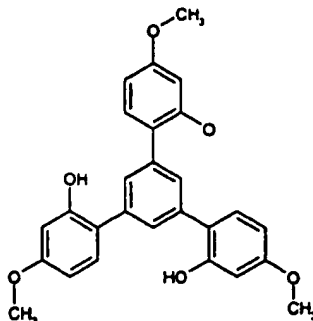
1 Teil der Verbindung der Formel



Beispiel 10:

80 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol, und

20 Teile der Verbindung der Formel (104)

**Beispiel 11:**

50 Teile Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol,

10 Teile Dioctyl Butamido Triazone (Mahlung bei pH < 5, eingestellt auf pH 6,5 mit Zitronensäure) und

20 Teile der Verbindung der Formel (102).

Beispiel 12: O/W-Sonnenschutz-Lotion

		%
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
	Decyl Oleate	5,7
	Isopropyl Palmitate	6,0
	Caprylic/Capric Triglycerid	7,5
B	Glycerin	3,0
	Phenonip	0,5
	Wasser	69,3
C	Carbomer	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
D	Mikropigment aus Beispiel 2	5,0
E	NaOH (10%ig)	nach Bedarf

Beispiel 13: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Potassium Cetyl Phosphate	2,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	3,00
Cetyl Alcohol	1,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,15
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	1,00
Mikropigment aus Beispiel 1	4,00

Beispiel 14: O/W-Emulsion:

	<u>%</u>
Cetearyl Alcohol & Dicetyl Phosphate & Ceteth-10 Phosphate	6,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol & Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,20
deionisiertes Wasser	64,70
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,65
Mikropigment aus Beispiel 3	4,00

Beispiel 15: O/W-Emulsion:

	<u>%</u>
Isopropylmyristate&Trilaureth-4 Phosphate	5,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	2,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	2,00
Cetyl Alcohol	1,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	66,30
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,50
Mikropigment aus Beispiel 4	4,00

Beispiel 16: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Sodium Stearyl Lactate Tricontanyl PVP	1,50
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	3,50
Cetyl Alcohol	2,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,20
Deionisiertes Wasser	63,60
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,10
Mikropigment aus Beispiel 6	4,00

Beispiel 17: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Cetearyl Alkohol & Sodium Cetearyl Sulfate	5,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	65,90
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,30
Mikropigment aus Beispiel 9	4,00

Beispiel 18: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Lauryl Glucoside & Polyglyceryl-2 Dihydroxystearate & Glycerin	3,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	4,00
Cetearyl Isononanoate	4,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	2,00
Cetyl Alcohol	3,00
Phenoxyethanol & Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,20
Deionisiertes Wasser	64,49
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,21
Mikropigment aus Beispiel 8	4,00

Beispiel 19: O/W-Emulsion:

	<u>%</u>
Cetaryl Glucoside & Cetearyl Alcohole	4,50
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl triazone	3,00
4-Methylbenzylidene camphor	3,00
Dimethicone	0,20
Deionisiertes Wasser	64,65
Steareth-10 Allyl Ether(Acrylates Copolymer	5,00
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	1,00
Mikropigment aus Beispiel 2	4,00

Beispiel 20: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Cetearyl Glucoside	5,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octocrylene	3,00
Octyl Methoxycinnamate	4,00
Dimethicone	0,20
Deionisiertes Wasser	63,15
Carbomer (Carbopol 981)	0,50
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,15
Mikropigment aus Beispiel 2	4,00

Beispiel 21: O/W-Emulsion:

	<u>%</u>
Polyglyceryl-10 Petastearate & Behenyl Alcohol & Sodium Stearoyl Laurate	2,50
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	3,00
Cetearyl Alcohol	2,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,20
Deionisiertes Wasser	64,75
Carbomer (Carbopol 981)	0,15
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,40
Mikropigment aus Beispiel 9	4,00

Beispiel 22: O/W-Emulsion:

	<u>%</u>
Palmitic Acid & Stearic Acid	1,80
Glyceryl Stearate SE	3,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Glyceryl Stearate	0,50
Phenoxyethanol & Parabens	1,00
Octyl dimethyl PABA	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,15
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,50
Mikropigment aus Beispiel 1	4,00

Beispiel 23: O/W-Emulsion:

	<u>%</u>
Glyceryl Stearate & PEG 100 Stearate	3,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Cetearyl Alcohol	3,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,60
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,20
Mikropigment aus Beispiel 3	4,00

Beispiel 24: O/W-Emulsion:

	<u>%</u>
Steareth-2	2,50
Steareth-21	1,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Cetyl Alcohol	1,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Methyl anthranilate	3,00
Octyl Methoxycinnamate	4,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	63,95
Carbomer (Carbopol 981)	0,20
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,25
Mikropigment aus Beispiel 4	4,00

Beispiel 25: O/W-Emulsion:

	<u>%</u>
Glyceryl Stearate&Cetareth-20 & Cetareth-12&Cetaryl	5,00
Alcohol&Cetyl Palmitate	
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
4-Methylbenzylidene camphor	5,00
Dimethicone	0,10
deionisiertes Wasser	65,60
Carbomer (Carbopol 981)	0,10
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,20
Mikropigment aus Beispiel 3	4,00

Beispiel 26: O/W-Emulsion

	<u>%</u>
Octyldecyl Phosphate	3,00
Tricontanyl PVP	1,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Cetearyl Isononanoate	5,00
C12-15 Alkyl Benzoate	5,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Deionisiertes Wasser	64,50
Sodium Cocoyl Glutamate	0,60
Fteareth-10 Allyl Ether/ Acrylates Copolymer	0,50
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	2,30
Mikropigment aus Beispiel 4	4,00

Beispiel 27: O/W-Emulsion:

	%
Polyglyceryl-3 Methyl Glucose Distearate	2,00
Tricontanyl PVP	1,00
Tocopherol&Ascorbyl Palmitate&Ascorbic Acid&Citric Acid&PEG-8	0,05
Decyl Oleate	4,50
Isopropyl Palmitate	6,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Glyceryl Stearate	1,00
Cetearyl Alcohol	1,00
2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-phenyl]-(1,3,5)-triazine	2,00
Octyl Methoxycinnamate	3,00
deionisiertes Wasser	63,12
Phenoxyethanol&Parabens	0,80
Propylene Glycol	3,00
Carbomer (Carbopol 981)	0,20
NaOH (10%ig)	0,33
Scleroglucan	1,00
Mikropigment aus Beispiel 2	3,00
Titanium Dioxide	3,00

Beispiel 28: O/W-Emulsion

	%
Methyl Glucose Sequistearate	2,50
Tricontanyl PVP	1,00
Tocopherol&Ascorbyl Palmitate&Ascorbic Acid&Citric Acid&PEG-8	0,05
Decyl Oleate	4,00
Isopropyl Palmitate	6,00
Caprylic/Capric Triglyceride	5,00
Glyceryl Stearate	1,00
Cetearyl Alcohol	1,00
2-[(2,4-methoxy)-phenyl]-4,6-bis-[(2-hydroxy-4-methoxy)-phenyl]-(1,3,5)-triazine	2,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
deionisiertes Wasser	63,12
Phenoxyethanol&Parabens	0,80
Carbomer (Carbopol 981)	0,20
Glycerin	3,00
NaOH (10%ig)	0,33
Scleroglucan	1,00
Mikropigment aus Beispiel 1	4,00

Beispiel 29: Lippenpflegemittel

	<u>%</u>
Glycerin	10,00
PEG-45&Dodecyl Glycerol Copolymer	1,50
Quaternium-18 Bentonit	2,00
Microkristallines Wachs	2,00
Bienenwachs	2,00
Glyceryl Stearate SE	53,00
Pentaerythrithil Stearat&Caprate&Caprylat Adipate	4,00
Castor Oil	4,00
Methylene Bis-benzotriazolyl Tetramethylbutylphenol	5,00
Mikropigment Beispiel 2	5,00
Titanium Dioxide	5,00
Zink Oxide	5,00
Octyl Methoxycinnamate	4,00
Eucerinum anhydricum	ad 100

Beispiel 30: W/O-Emulsion

	<u>%</u>
PEG-30 Dipolyhydroxystearate	2,00
Isostearyl Alcohol	20,00
Isostearic Acid	10,00
Octyl Triazone	3,00
deionisiertes Wasser	58,75
Glycerin	5,00
Methylparaben	0,17
Propylparaben	0,03
MgSO ₄ x7H ₂ O	0,75
Mikropigment aus Beispiel 2	4,00

Beispiel 31: O/W-Emulsion

		<u>%</u>
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
	Decyl Oleate	5,7
	Isopropyl Palmitate	5,0
	Caprylic/Capric Triglyceride	6,5
	Octyl Methoxycinnamate	5,0
B	Glycerol	3,0
	Phenonip	0,5
	deion. Wasser	62,9
C	Carbomer 141	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
D	50%ige Suspension aus Beispiel 8	8,0
E	NaOH (10%)	nach Bedarf

Beispiel 32: O/W-Emulsion

		<u>%</u>
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
	Decyl Oleate	5,7
	Isopropyl Palmitate	5,0
	Caprylic/Capric Triglyceride	6,5
B	Glycerol	3,0
	Phenonip	0,5
	deionis. Wasser	62,9
C	Carbomer 141	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
D	Suspension aus Beispiel 2	6,0
E	NaOH (10%)	nach Bedarf

Beispiel 33: (O/W-Emulsion)

		<u>%</u>
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
	Decyl Oleate	5,7
	Isopropyl Palmitate	5,0
	Caprylic/Capric Triglyceride	6,5
	Octyl Triazone	2,0
B	Glycerol	3,0
	Phenonip	0,5
	Wasser	62,3
C	Carbomer 141	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
D	2,2'-Methylene-bis-(6-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)phenol-Mikropigment-Suspension (50%))	8,0
	Octyl Triazone-Mikropigment-Suspension (50%ig)	4,0
E	NaOH (10%)	nach Bedarf

Beispiel 34: O/W-Emulsion

		<u>%</u>
A	Polyglyceryl-3 Methylglucose Distearate	2,0
	Decyl Oleate	5,7
	Isopropyl Palmitate	5,0
	Octyl Triazone	2,0
	Caprylic/Capric Triglyceride	6,5
B	Glycerol	3,0
	Phenonip	0,5
	Wasser	68,3
C	Carbomer 141	0,2
	Isopropyl Palmitate	0,8
D	Mikropigment aus Beispiel 2	6,0
E	NaOH (10%)	nach Bedarf

Beispiel 35: W/O-Emulsion

	<u>%</u>
PEG-30 Dipolyhydroxystearate (Arlacel P 135®)	3,00
PEG-22/ Dodecyl Glycol Copolymer (Elfacos ST 37®)	1,00
Microkrystallines Wachs	1,00
Hydrogenated Castor Öl	0,50
Magnesium Stearate	1,00
Octyl Stearate	15,00
Coco Glycerides	2,00
Mineral Öl	3,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
Octyl Methoxycinnamate	5,00
Dimethicone	0,10
Wasser	54,40
Magnesium Sulphate (MgSO ₄ x 7 H ₂ O)	1,00
Propylene Glycol	4,00
50%ige Suspension aus Beispiel 3	8,00

Beispiel 36: W/O -Emulsion

	<u>%</u>
Methoxy PEG-22/Dodecyl Glycol Copolymer (Elfacos E 200®)	3,00
PEG-22/ Dodecyl Glycol Copolymer (Elfacos ST 37®)	3,00
Hydroxyoctacosanyl Hydroxystearate (Elfacos C 26®)	3,00
Octyl Stearate	15,00
Coco Glycerides	2,00
Mineral Oil	3,00
Phenoxyethanol&Parabens	1,00
4-Methylbenzylidene Camphor	3,00
Dioctyl Butamido Triazone	3,00
Dimethicone	0,20
Wasser	53,00
Phenylbenzimidazol Sulphonsäure	3,00
Magnesium Sulphate (MgSO ₄ x 7 H ₂ O)	0,80
Propylene Glycol	4,00
Mikropigment aus Beispiel 5	3,00

Beispiel 37: W/O -Emulsion

	%
Polyglyceryl-2 Dipolyhydroxystearate (Dehymuls PGPH®)	2,00
PEG-30 Dipolyhydroxystearate (Arlacel P 135®)	2,00
Hydroxyoctacosanyl Hydroxystearate (Elfacos C 26®)	2,00
Zink Stearate	1,00
Octyl Stearate	15,00
Coco Glycerides	2,00
Mineral Oil	3,00
Phenoxyethanol & Parabens	1,00
2,4-Bis-[[4-(2-Ethyl-hexyloxy)-2-hydroxy]-phenyl]-6-(4-methoxyphenyl)-1,3,5-triazine	2,00
Octyl Salicylate	3,00
Dimethicone	0,20
Wasser	56,70
Magnesium Sulphate (MgSO ₄ x 7 H ₂ O)	1,00
Propylene Glycol	4,00
Mikropigment aus Beispiel 6	5,00

Beispiel 38: W/O -Emulsion

	%
Polyglyceryl-2-Dipolyhydroxystearate (Dehymuls PGPH®)	3,00
Glyceryl Oleate (Monomuls 90-O 18®)	1,00
Caprylic / Capric Triglyceride	6,00
Octyldodecanol	6,00
Cetearyl Isononaoate	5,00
Tocopheryl Acetate	1,00
Cera alba	1,20
Glycerin (86 %)	5,00
Phenonip	0,50
Octyl Methoxycinnamate	4,00
Octyl Triazone	3,00
Mikropigment aus Beispiel 3	5,00
Wasser	ad 100

Beispiel 42: O/W/O-Emulsion

	%
Polyglyceryl-2-polyhydroxystearat	5,0
Mineralöl	12,5
Stearinsäure	2,0
Cetearylisononaoat	12,5
Methylbenzylidene Camphor	2,0
Homosalate	2,0
Deionisiertes Wasser	ad 100,0
Carbomer	0,2
Konservierungsmittel	nach Bedarf
NaOH	nach Bedarf
Mikropigment aus Beispiel 2 (50%ige Suspension)	8,0

Beispiel 43: O/W -Emulsion

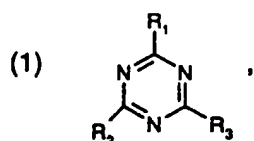
	%
Glycerinstearat/Polyethylenglycol(MG100)-stearat	3,0
Cetyl-/Stearylalkohol-20EO (Eumulgin B 2)	1,0
Cetyl-/Stearylalkohol (Lanette O)	2,0
Capryl-/Caprin-triglycerid (Myritol 318)	4,0
Dicaprylether	6,0
Mineralöl und Quarternium-18 Hectorite	3,0
Glycerinstearat, Cetyl-/Stearylalkohol, Cetylpalmitat,	2,0
Kokosglyceride (Cutina CBS)	
4-Methylbenzylidene Camphor	1,0
Octyl Triazone	2,0
Deionisiertes Wasser	ad 100,0
Glycerin, 85%ig	3,0
Konservierungsmittel	nach Bedarf
Magnesiumaluminiumsilikat (Vegum Ultra)	0,3
NaOH	nach Bedarf
Mikropigment aus Beispiel 2 (50%ige Suspension)	10,0

Patentansprüche:

1. Verwendung von Mischungen aus mikronisierten organischen UV-Filtern zum Schützen der menschlichen und tierischen Haut und der Haare vor der schädigenden Einwirkung von UV-Strahlung.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazin- oder Benzotriazol-Derivaten, eine Vinylgruppe enthaltenden Amiden, Zimtsäurederivaten, sulfonierte Benzimidazolen, Fischerbase-Derivaten, Diphenylmalonsäuredinitrilen, Oxalylamiden, Campherderivaten, Diphenylacrylaten, Paraaminobenzoessäure (PABA) und deren Derivaten, Salicylaten und Benzophenonen.

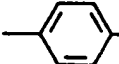
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



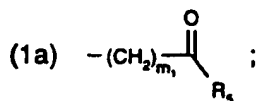
worin

R₁, R₂ und R₃, unabhängig voneinander Wasserstoff; OH; C₁-C₁₈-Alkoxy; -NH₂; -NH-R₄; -N(R₄)₂; -OR₄,

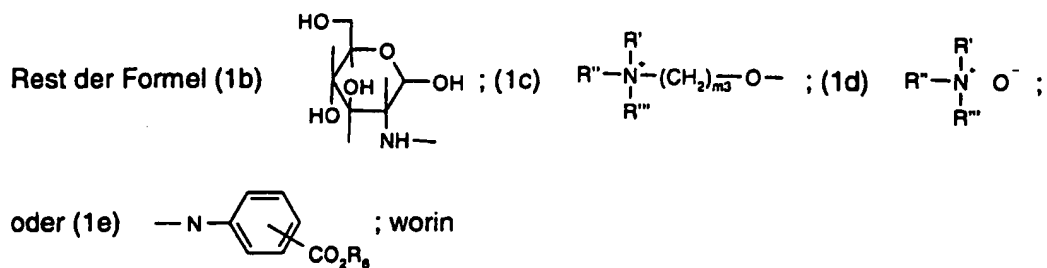
R₄ C₁-C₅-Alkyl; Phenyl; Phenoxy; Anilino; Pyrrolo, worin Phenyl, Phenoxy, Anilino oder Pyrrolo nicht substituiert oder durch einen, zwei oder drei OH-Gruppen, Carboxy, -CO-NH₂, C₁-C₅-Alkyl oder C₁-C₅-Alkoxy substituiert sein können; eine Methyliden-campher-Gruppe; eine Gruppe der Formel -(CH=CH)_mC(=O)-OR₄; eine Gruppe der

Formel  CH=CH-C(=O)-OH oder die entsprechenden Alkalimetall-,

Ammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C₁-C₄-Alkylammonium-, Mono-, Di- oder Tri-C₂-C₄-Alkanolammonium- Salze, oder deren C₁-C₃-Alkylester; oder einen Rest der Formel



R₅ Wasserstoff; nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₅-Alkoxy; Amino; Mono- oder Di-C₁-C₅-Alkylamino; M; einen



R', R'' und R''' unabhängig voneinander nicht substituiertes oder durch eine oder mehrere OH-Gruppen substituiertes C₁-C₁₄-Alyl;

R₆ Wasserstoff; M; C₁-C₅-Alyl; oder einen Rest der Formel $-(CH_2)_{m_2}-O-T_1$;

M ein Metallkation;

T₁ Wasserstoff; oder C₁-C₆-Alyl;

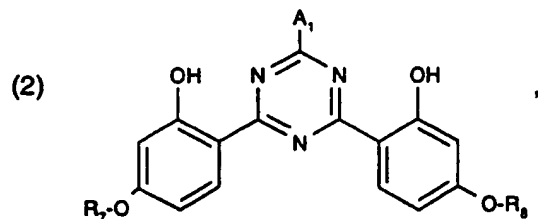
m 0 oder 1

m₂ 1 bis 4; und

m₃ 2 bis 14;

bedeuten.

4. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



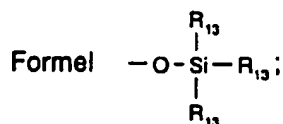
worin

R₇ und R₈, unabhängig voneinander, C₁-C₁₈-Alyl; C₂-C₁₈-Alkenyl; einen Rest der Formel $-CH_2-CH(OH)-CH_2-O-T_1$; oder



R₉ die direkte Bindung; einen geradkettigen oder verzweigten C₁-C₄-Alkylenrest oder einen Rest der Formel $-C_{m_1}H_{2m_1}-O-$;

R_{10} , R_{11} und R_{12} , unabhängig voneinander C_1 - C_{18} -Alkyl; C_1 - C_{18} -Alkoxy oder einen Rest der

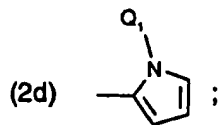
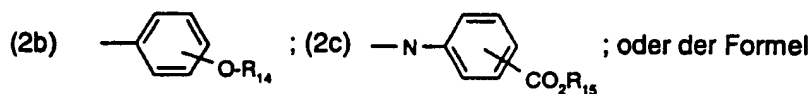


R_{13} C_1 - C_5 -Alkyl;

m_1 1 bis 4;

p_1 0 bis 5;

A_1 einen Rest der Formel



R_{14} Wasserstoff; C_1 - C_{10} -Alkyl, $-(CH_2CHR_{16}-O)_{n_1}-R_{15}$; oder einen Rest der Formel

$-CH_2-CH(-OH)-CH_2-O-T_1$;

R_{15} Wasserstoff; M; C_1 - C_5 -Alkyl; oder einen Rest der Formel $-(CH_2)_{m_2}-O-(CH_2)_{m_3}-T_1$;

R_{16} Wasserstoff; oder Methyl;

T_1 Wasserstoff; oder C_1 - C_8 alkyl;

Q_1 C_1 - C_{18} -Alkyl;

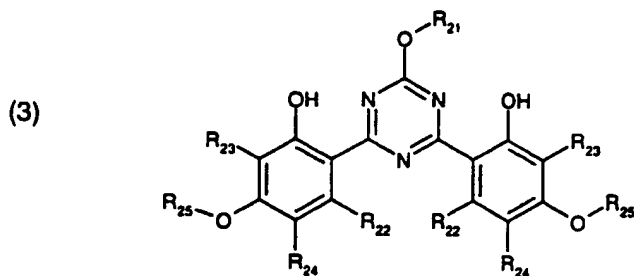
M ein Metallkation;

m_2 und m_3 unabhängig voneinander 1 bis 4; und

n_1 1 bis 16;

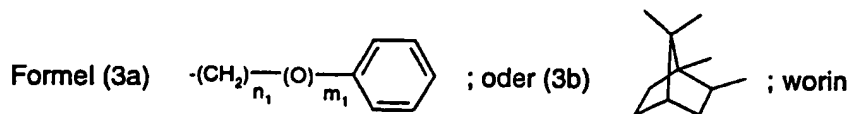
bedeuten.

5. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



worin

R_{21} C_1 - C_{30} -Alkyl; C_2 - C_{30} -Alkenyl; nicht substituiertes oder durch C_1 - C_5 -Alkyl mono- oder polysubstituiertes C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_1 - C_5 -Alkoxy- C_1 - C_{12} -Alkyl; Amino- C_1 - C_{12} -Alkyl; C_1 - C_5 -Monoalkylamino- C_1 - C_{12} -Alkyl; C_1 - C_5 -Dialkylamino- C_1 - C_{12} -Alkyl; einen Rest der



R_{22} , R_{23} und R_{24} , unabhängig voneinander, Wasserstoff, -OH; C_1 - C_{30} -Ayl, C_2 - C_{30} -Alkenyl,

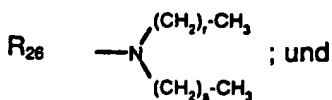
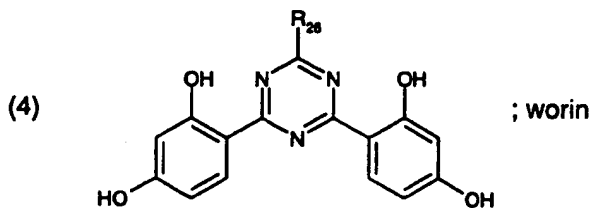
R_{25} Wasserstoff; oder C_1 - C_5 -Alkyl;

m_1 0 oder 1; und

n_1 1 bis 5;

bedeuten.

6. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel

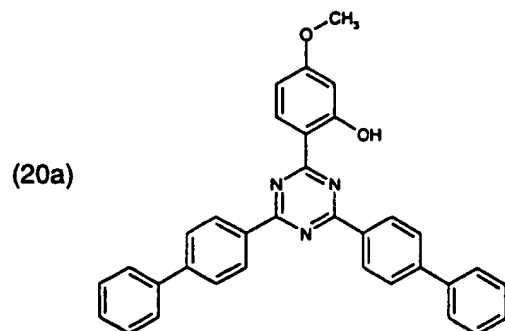


r und s unabhängig voneinander

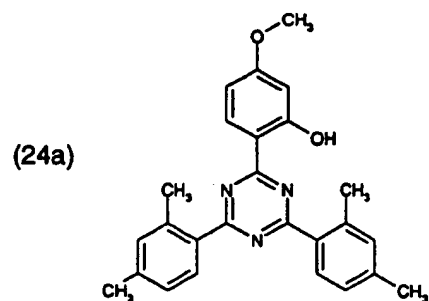
0 bis 20;

bedeuten.

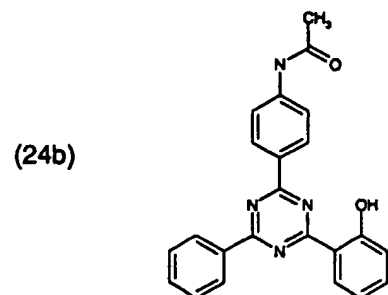
7. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



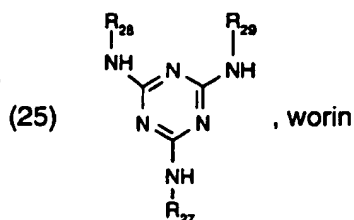
8. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



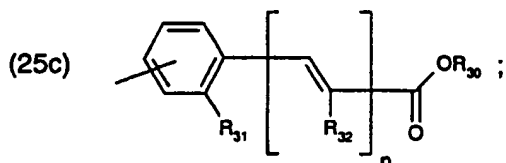
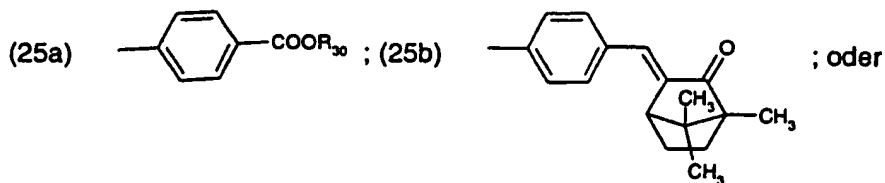
9. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



10. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Triazinderivaten der Formel



R_{27} , R_{28} und R_{29} unabhängig voneinander einen Rest der Formel



R_{30} Wasserstoff; Alkali-Metall; eine Ammoniumgruppe $-N(R_{33})_4$,

R_{33} Wasserstoff C_1 - C_5 -Alkyl; oder einen Polyoxyethylenrest, der 1 bis 10 Ethylenoxideinheiten aufweist und die endständige OH-Gruppe mit einem C_1 - C_5 -Alkohol verethert sein kann;

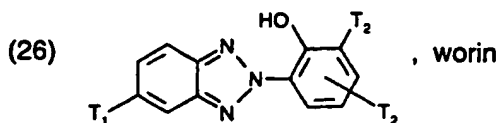
R_{31} Wasserstoff; -OH; oder C_1 - C_6 -Alkoxy;

R_{32} Wasserstoff oder $-COOR_{30}$; und

n 0 oder 1;

bedeuten.

11. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Benzotriazolderivaten der Formel

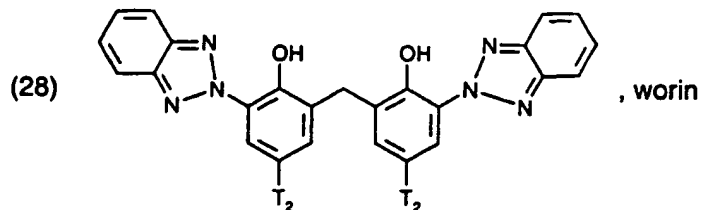


T_1 C_1 - C_5 -Alkyl oder Wasserstoff; und

T_2 C_1 - C_5 -Alkyl oder phenylsubstituiertes C_1 - C_5 -Alkyl;

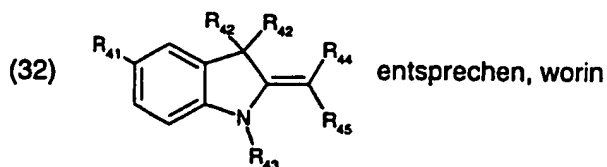
bedeuten.

12. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Benzotriolderivaten der Formel



T_2 C₁-C₄-Alkyl oder phenylsubstituiertes C₁-C₅-Alkyl; bedeutet.

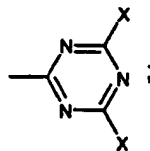
13. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Fischer-Base-Aldehyde der Formel



R_{41} Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₁-C₁₈-Alkoxy; oder Halogen;

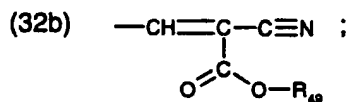
R_{42} C₁-C₈-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; oder C₆-C₁₀-Aryl;

R_{43} C₁-C₁₈-Alkyl oder ein Rest der Formel (32a)



R_{44} Wasserstoff; oder ein Rest der Formel  ;

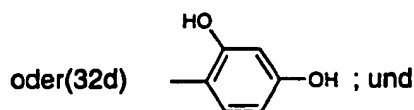
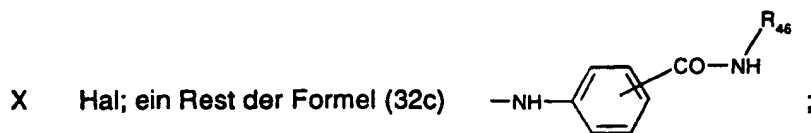
R_{45}  ; C₁-C₁₈-Alkoxy; oder einen Rest der Formel



R_{46} und R_{47} unabhängig voneinander Wasserstoff; oder C₁-C₅-Alkyl;

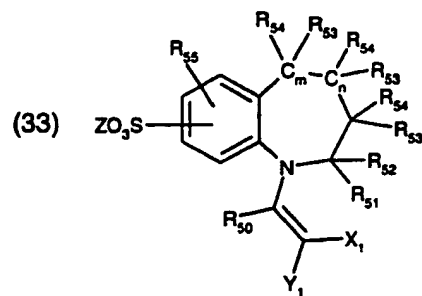
R_{48} Wasserstoff; C₁-C₅-Alkyl; C₅-C₇-Cycloalkyl; Phenyl; Phenyl-C₁-C₃-Alkyl;

R₄₉ C₁-C₁₈-Alkyl;



n 0; oder 1;
bedeuten.

14. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter ausgewählt sind aus Verbindungen der Formel



worin

R₅₀, R₅₁, R₅₂, R₅₃, R₅₄ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl;

R₅₅ Wasserstoff; C₁-C₈-Alkyl; C₅-C₁₀-Cycloalkyl; Hydroxy; C₁-C₈-Alkoxy; COOR₅₆; oder CONR₅₇R₅₈;

R₅₆, R₅₇ und R₅₈ unabhängig voneinander Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl;

X und Y unabhängig voneinander Wasserstoff, -CN; CO₂R₅₉; CONR₅₉R₆₀; oder COR₅₉;

wobei die Reste X und Y zusätzlich einen C₁-C₈-Alkylrest, ein C₅-C₁₀-Alkylrest oder einen Heteroarylrest mit 5 bis 6 Ringatomen sein können, wobei ferner X und Y oder

R₅₀ zusammen mit einem der Reste X und Y den Rest zur Vervollständigung eines 5- bis 7-gliedrigen Ringes bedeuten kann, der bis zu 3 Heteroatome enthalten kann, wobei die Ringatome mit exocyclisch doppelt gebundenem Sauerstoff und/oder C₁-C₈-Alkyl- und/oder C₅-C₁₀-Cycloalkylresten substituiert sein können und/oder C=C-Doppelbindungen enthalten können;

Z Wasserstoff; Ammonium; Alkalimetallion; oder das Kation einer zur Neutralisation der freien Säuregruppe eingesetzte organische Stickstoffbase,
R₅₉ und **R₆₀** unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl oder C₅-C₁₀-Cycloalkyl; und
n und **m** unabhängig voneinander 0 oder 1 bedeuten.

15. Verfahren zur Herstellung von Mischungen der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten erfindungsgemäss einsetzbaren organischen UV-Filter, dadurch gekennzeichnet, dass man die in mikronisierter Form vorliegenden UV-Filter innig miteinander vermischt.

16. Verfahren zur Herstellung von Mischungen der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten erfindungsgemäss einsetzbaren organischen UV-Filter, dadurch gekennzeichnet, dass die organischen UV-Filter als Gemische von mindestens zwei Einzelsubstanzen mikronisiert werden.

17. Verfahren zur Herstellung von Mischungen der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten erfindungsgemäss einsetzbaren organischen UV-Filter, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens zwei Einzelsubstanzen zusammengeschmolzen werden, die Schmelze abgekühlt, und der entstandene Composite anschliessend einem Mikronisierungsprozess unterworfen wird.

18. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter.

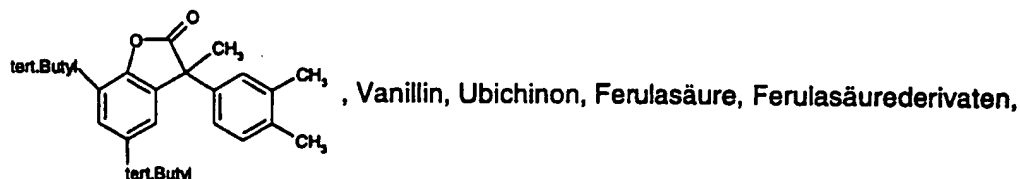
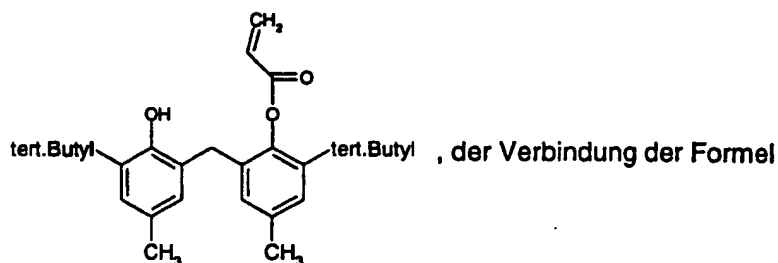
19. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein anorganisches Pigment hinzugemischt wird.

20. Verwendung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass die anorganischen Pigmente ausgewählt sind aus TiO₂, ZnO, Eisenoxiden, Glimmer (Mica) und Ti- oder Zinksalze von organischen Säuren.

21. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter und mindestens einem der in Anspruch 19 oder 20 definierten anorganischen Pigmente.

22. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein Antioxidans hinzugemischt wird.

23. Verwendung nach Anspruch 22, dadurch gekennzeichnet, dass das Antioxidans ausgewählt ist aus Tocopherolen, Ellagsäure, Propylgallat, butyliertem Hydroxytoluol, butyliertem Hydroxyanisol, 2,4,6-Tris(3,5-di-t-butyl-4-hydroxybenzyl)mesitylen, Tetrakis-[methylen-3(3',5'-di-t-butyl-4'-hydroxyphenyl)propionat]methan, der Verbindung der Formel



Rutinsäure, Rutinsäurederivaten; Urocaninsäure, Urocaninsäurederivaten und Propolis.

24. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter und mindestens einem der in Anspruch 22 oder 23 definierten Antioxidantien und gegebenenfalls einem oder mehreren anorganischen Pigmenten.

25. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass eine kationische oder anionische Verbindung hinzugemischt wird.

26. Verwendung nach Anspruch 24, dadurch gekennzeichnet, dass die kationische oder anionische Verbindung ausgewählt ist aus Campherbenzalkoniummethosulfaten, Fettaminen, Betainen, Quats, Zitronensäuremonoglycerid, Natriummethylcocoyltaurat, Phospholipiden, Ceramiden und Phytosterolen.

27. Composite, erhältlich durch Zusammenschmelzen von mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter und mindestens einem der in den Ansprüchen 25 und 26 definierten kationischen bzw. anionischen Verbindungen.

28. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich ein pharmazeutischer oder kosmetischer Wirkstoff hinzugemischt wird.

29. Kosmetische Formulierung, enthaltend ein Gemisch aus mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter, gegebenenfalls einen oder mehrere Antioxidantien und/oder anorganische Pigmente und/oder eine kationische bzw. anionische Verbindung, sowie kosmetisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

30. Kosmetische Formulierung nach Anspruch 29, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich einen öllöslichen, nicht mikronisierten UV-Filter enthält.

31. Pharmazeutische Formulierung, enthaltend ein Gemisch aus mindestens zwei der in einem der Ansprüche 1 bis 14 definierten organischen UV-Filter, gegebenenfalls einen oder mehrere Antioxidantien und/oder anorganische Pigmente und/oder eine kationische bzw. anionische Verbindung, sowie pharmazeutisch verträgliche Träger- oder Hilfsstoffe.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/05314

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A61K7/42

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 445 815 A (R. SIEGFRIED) 29 August 1995 (1995-08-29) the whole document	1, 18
A	EP 0 821 939 A (3V SIGMA S.P.A.) 4 February 1998 (1998-02-04) example 2	1



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"A" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 2000

Date of mailing of the international search report

20/10/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glikman, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Application No

PCT/EP 00/05314

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5445815 A	29-08-1995	US 5676934 A	14-10-1997
EP 821939 A	04-02-1998	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. Jonaies Aktenzeichen

PCT/EP 00/05314

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 A61K7/42

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 445 815 A (R. SIEGFRIED) 29. August 1995 (1995-08-29) das ganze Dokument	1,18
A	EP 0 821 939 A (3V SIGMA S.P.A.) 4. Februar 1998 (1998-02-04) Beispiel 2	1



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

13. Oktober 2000

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

20/10/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glikman, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/05314

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5445815 A	29-08-1995	US 5676934 A	14-10-1997
EP 821939 A	04-02-1998	KEINE	